

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа новых производственных технологий

Направление подготовки 12.04.02 Оптотехника

Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

| Тема работы |
|---|
| Зависимость люминесцентных свойств YAG:Ce люминофоров от предыстории |

УДК 535.37:628.978.3

Студент

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|------------|---------|------|
| 4ВМ91 | Чжэн Шимин | | |

Руководитель ВКР

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------------------|-----|---------------------------|---------|------|
| Профессор консультант ОМ | - | Лисицын В. М д.ф.-м.н | | |

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|-------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент ОСГН ШБИП | Кашук И. В. | к.ф.н. доцент | | |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--------------------------------------|----------------|---------------------------|---------|------|
| Старший преподаватель ООД ШБИП | Скачкова Л. А. | | | |

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|-----------------|---------------------------|---------|------|
| Профессор ОМ | Е.Ф. Полисадова | д.ф.-м.н. | | |

Томск – 2021 г

Запланированные результаты обучения по программе

| Код | Результат обучения (выпускник должен быть готов) |
|----------------------------------|--|
| P1 | Способность формулировать цели, задачи научного исследования или разработки в области светотехники и фотонных технологий и материалов, способность выделять и обосновывать критерии, на основании которых формируются модели принятия решений, составлять план работ, способность строить физические и математические модели объектов исследования и выбирать алгоритм решения задачи. |
| P2 | Способность разрабатывать программы экспериментальных исследований, применять современные методы исследования, оценивать и представлять результаты выполненной работы, защищать приоритет и новизну полученных результатов исследований в области обработки, изучения и анализа фотонных материалов, корпускулярно-фотонных технологий, оптоволоконной техники и технологии, в области оптических и световых измерений, люминесцентной и абсорбционной спектроскопии, лазерной техники, лазерных технологий и оборудования, взаимодействия излучения с веществом, производства и применения светодиодов. |
| P3 | Способность к профессиональной оценке проблем проектирования в области светотехники, оптотехники, фотонных технологий и материалов на основе подбора и изучения литературных и патентных источников. Способностью к разработке структурных и функциональных схем оптических, оптико-электронных, светотехнических приборов, лазерных систем и комплексов с определением их физических принципов работы, структуры и технических требований на отдельные блоки и элементы. |
| P4 | Способность к конструированию и проектированию отдельных узлов и блоков для осветительной, облучательной, оптико-электронной, лазерных техники, оптоволоконных, оптических, оптико-электронных, лазерных систем и комплексов различного назначения, осветительных и облучательных установок для жилых помещений, сельского хозяйства, промышленности. |
| P5 | Способность к разработке и внедрению технологических процессов и режимов сборки оптических и светотехнических изделий, к разработке методов контроля качества изготовления деталей и узлов, составлению программ испытаний современных светотехнических и оптических приборов и устройств, фотонных материалов. |
| P6 | Способность эксплуатировать и обслуживать современные светотехнические и оптические приборы и устройства, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды. |
| Универсальные компетенции | |
| P7 | Способность проявлять творческий, нестандартный подход, требующий абстрактного мышления, при решении конкретных научных, технологических и проектно-конструкторских задач в области фотонных технологий и материалов и светотехники, нести ответственность за принятые решения. |
| P8 | Способность к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала |
| P9 | Способность к инновационной инженерной деятельности, менеджменту в области организации освоения новых видов перспективной и конкурентоспособной оптической, оптико-электронной и световой, лазерной техники с учетом социально-экономических последствий технических решений |
| P10 | Способностью к координации и организации работы научно-производственного коллектива, принятию исполнительских решений для комплексного решения исследовательских, проектных, производственно-технологических, инновационных задач в области светотехники и фотонных технологий и материалов. |
| P11 | Способность к оценке современного состояния развития науки и техники, владение иностранным языком на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде с пониманием культурных, языковых и социально – экономических различий, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности. |
| P12 | Способность к сбору сведений, анализу и систематизации знаний об исследуемом объекте. |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа новых производственных технологий

Направление подготовки 12.04.02 Опотехника

Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

(Подпись) _____ (Дата) Е.Ф. Полисадова
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

| Группа | ФИО |
|--------|------------|
| 4BM91 | Чжэн Шимин |

Тема работы:

| | |
|--|--------------------------|
| Зависимость люминесцентных свойств YAG:Ce люминофоров от предыстории | |
| Утверждена приказом директора (дата, номер) | № 133-32/с от 12.05.2020 |

| | |
|--|------------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 12.06.2021 |
|--|------------|

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

| | |
|---|---|
| Исходные данные к работе | Информации, в которой содержатся сведения о зависимости свойств YAG:Ce ³⁺ люминофоров от режимов термического синтеза и результаты характеристик люминесцентных на основе YAG:Ce ³⁺ , которых синтезировали в поле радиации. |
| Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов | <p>Цель работы:</p> <p>-выявление причин зависимости воспроизводимости люминесцентных свойств люминофоров на основе YAG:Ce³⁺ от условий и режимов термического синтеза, оценка воспроизводимости свойств люминофоров, полученных радиационным методом.</p> <p>Задачи:</p> <p>1. Выполнить поиск информации, в которой содержатся сведения о зависимости свойств YAG:Ce³⁺ люминофоров от режимов термического синтеза.</p> <p>2. Обобщить и сделать анализ информации о люминесцентных свойствах полученных термическим методом YAG:Ce³⁺ люминофоров. В качестве источников информации предполагается использование работ, выполненных в Китае.</p> |

| | |
|---|---|
| | 3. Провести экспериментальные исследования зависимости люминесцентных свойств синтезированной в поле радиации керамики на основе YAG:Ce ³⁺ . |
| Перечень графического материала | Презентация в Microsoft Office PowerPoint 2019 |
| Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы | |
| Раздел | Консультант |
| Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение | Кашук Ирина Вадимовна, доцент, к.т.н |
| Социальная ответственность | Скачкова Лариса Александровна, старший преподаватель ООД ШБИП |
| Раздел на английском языке | Стрельникова А.Б, канд. филол. наук |
| Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: | |
| Общие представления о люминесцентных Иттрий-Алюминиевого Гранат | |

| | |
|---|--|
| Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику | |
|---|--|

Задание выдал руководитель:

| | | | | |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
| Профессор - консультант ОМ | Лисицын Виктор Михайлович | д.ф-м.н | | |

Задание принял к исполнению студент:

| | | | |
|---------------|------------|----------------|-------------|
| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
| 4BM91 | Чжэн Шимин | | |

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

| | |
|---------------|------------|
| Группа | ФИО |
| 4ВМ91 | Чжэн Шимин |

| | | | |
|----------------------------|--------------|----------------------------------|-------------------------|
| Школа | ИШНПТ | Отделение Школа | Материаловедения |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | 12.04.02 Оптотехника |

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

| | |
|---|--|
| 1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i> | <i>Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ</i> |
| 2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i> | <i>Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование</i> |
| 3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i> | <i>Отчисления во внебюджетные фонды 30 %</i> |

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

| | |
|--|---|
| 1. <i>Анализ конкурентных технических решений (НИ)</i> | <i>Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ</i> |
| 2. <i>Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)</i> | <i>Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования</i> |
| 3. <i>Составление бюджета инженерного проекта (НИ)</i> | <i>Расчет бюджетной стоимости НИ</i> |
| 4. <i>Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)</i> | <i>Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности.</i> |

Перечень графического материала

| |
|---|
| 1. Оценка конкурентоспособности ИР |
| 2. Матрица SWOT |
| 3. Диаграмма Ганта |
| 4. Бюджет НИ |
| 5. Основные показатели эффективности НИ |

| | |
|---|-----------------|
| Дата выдачи задания для раздела по линейному графику | 22.02.21 |
|---|-----------------|

Задание выдал консультант:

| | | | | |
|------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
| Доцент ОСГН ШБИП | Кашук Ирина Вадимовна | к.т.н доцент | | 22.02.21 |

Задание принял к исполнению студент:

| | | | |
|---------------|------------|----------------|-------------|
| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
| 4ВМ91 | Чжэн Шимин | | 22.02.21 |

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

| Группа | ФИО |
|--------|------------|
| 4BM91 | Чжэн Шимин |

| Институт | ИШНПТ | Отделение школы (НОЦ) | Отделение материаловедения |
|---------------------|--------------|---------------------------|----------------------------|
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | 12.04.02«Оптотехника» |

Тема ВКР:

Зависимость излучательных свойств люминофоров от технологических режимов синтеза

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

| | |
|--|--|
| 1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения | <p>Объект исследования –искусственно синтезированный люминофор YAG:Ce³⁺.</p> <p>Рабочая зона – лаборатория ОМ ИШНПТ ТПУ.</p> <p>Технологический процесс включает в себя следующие виды работ:</p> <p>синтезируйте новый тип люминофора через поле излучения, затем используйте <i>Avandas</i> для измерения пика и ширины спектра излучения люминофора на полувысоте и, наконец, вычислите и суммируйте его на персональном компьютере.</p> <p>Область применения –новый тип светодиодного дисплея или осветительного оборудования.</p> |
|--|--|

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

| | |
|---|---|
| 1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности | <p>ПУЭ, изд. 7, 2003 г. – «Правила устройства электроустановок».</p> <p>СНиП 31.05-2003 – «Общественные здания административного назначения».</p> <p>Свод правил СП 52.13330.2016 актуализированная редакция</p> <p>СНиП 23-05-95* – «Естественное и искусственное освещение».</p> <p>ТК РФ от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 30.04.2021)</p> |
| 2.Производственная безопасность 2.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований 2.2. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов | <p>Вредные факторы:</p> <p>1.Шум;</p> <p>2.Вибрации;</p> |
| 3. Экологическая безопасность 3.1. Анализ возможного влияния объекта исследования на окружающую среду. 3.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду. 3.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды | <p>-Высокая температура повысит температуру в помещении, а мелкий порошок загрязнит свежий воздух.</p> <p>-Ядовитые и опасные вещества внутри выброшенных электронных оригиналов могут загрязнять реки.</p> <p>-Закопанные в землю не поддающиеся разложению электронные компоненты могут повредить почву.</p> |
| 4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях 4.1Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований 4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований 4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС | <p>В лабораторном помещении возможно возникновении ЧС типа:</p> <p>- ЧС природного характера;</p> <p>-аномальные морозы;</p> <p>- ЧС техногенного характера</p> <p>- исключение несанкционированного проникновения на рабочее место</p> |

| | |
|--|------------|
| Дата выдачи задания для раздела по линейному графику | 01.02.2021 |
|--|------------|

Задание выдал консультант:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------|------------|
| Старший преподаватель ООД ШБИП | Скачкова Лариса Александровна | | | 01.02.2021 |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|------------|---------|------------|
| 4ВМ91 | Чжэн Шимин | | 01.02.2021 |

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 136 с., 34 рис., 45 табл., 30 источников.

Ключевые слова: люминофор, спектр, синтез, температура, состав, флюс, полос, радиационный метод.

Объектом исследования является люминофоры на основе Иттрий-Алюминиевого Граната (YAG).

Цель работы – выявление причин зависимости воспроизводимости люминесцентных свойств люминофоров на основе YAG:Ce³⁺ от условий и режимов термического синтеза, оценка воспроизводимости свойств люминофоров, полученных радиационным методом.

В результате работы были достигнуты поставленная цель и задачи, а также проведены различные основные методы синтеза люминофоров, анализ свойств люминофоров, производимых общепринятыми методами, даны анализы свойств синтезированных радиационным методом и приведен предположения о причинах определенных специфических свойств.

Степень внедрения: результаты работы будут использованы в исследованном процессе в отделение материаловедения Томского политехнического университета.

ОГЛАВНЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 12 |
| Глава 1. Литературный обзор по проблеме | 14 |
| 1.1. LED в Китае | 14 |
| 1.1.1. Текущее состояние светодиодной промышленности Китая..... | 14 |
| 1.1.2. Место китайской светодиодной индустрии в мире | 15 |
| 1.1.3. Реакция Китая на собственную ситуацию | 16 |
| 1.2. Основные достижения по LED в Китае | 17 |
| 1.2.1. Выращивание GaN на кремниевой подложке | 17 |
| 1.3. Люминофоры для LED..... | 18 |
| 1.3.1. Общие тенденции | 18 |
| 1.3.2. YAG: Ce ³⁺ люминофоры | 20 |
| 1.3.3. Синтез люминесцентного YAG:Ce ³⁺ материала | 22 |
| 1.4. Обобщение | 27 |
| Глава 2. Зависимость спектральных характеристик люминесценции от технологических режимов синтеза | 28 |
| 2.1. Зависимость спектральных характеристик люминесценции от использованного флюса | 28 |
| 2.2 Зависимость спектральных характеристик люминесценции от соотношения концентраций Ga/Al и температуры синтеза в люминофоре Y _{2,94} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ :0.06Ce ³⁺ | 34 |
| 2.3. Влияние модификатора на спектральные свойства люминофора..... | 43 |
| 2.4. Люминесцентные характеристики YAG в стекле | 47 |
| 2.5 Люминесцентные характеристики керамики на основе YAG | 52 |
| 2.6 Влияние модификации YAG: Ce люминофора анионзамещающими ионами..... | 54 |
| 2.7 Зависимость спектральных свойств излучения люминофоров от температуры синтеза на примере Y _{2,85} Al _{4,7} O _{11,5} Si _{0,3} N _{0,3} : 0,15Ce ³⁺ | 62 |
| 2.8 Люминесценция YAG:Ce+Yb, полученного золь-гель методом..... | 64 |
| 2.9 Люминесценция материалов с квантовыми точками | 68 |
| Глава 3. Результаты практической части | 71 |

| | |
|--|----|
| 3.1. Подготовка образцов для исследований | 71 |
| 3.2. Измерения спектров люминесценции | 74 |
| 3.3. Обработка результатов экспериментов..... | 76 |
| 3.3 Результаты экспериментальных исследований..... | 78 |
| Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение | 80 |
| Введение | 80 |
| 4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения..... | 80 |
| 4.1.1. Анализ конкурентных технических решений | 80 |
| 4.1.2. SWOT-анализ | 81 |
| 4.2. Планирование научно-исследовательских работ | 85 |
| 4.2.1. Структура работ в рамках научного исследования | 85 |
| 4.2.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения. 86 | |
| 4.3. Бюджет научно-технического исследования..... | 89 |
| 4.3.1. Расчет материальных затрат научно-технического исследования..... | 89 |
| 4.3.2. Расчет амортизации специального оборудования | 90 |
| 4.3.3. Основная заработная плата исполнителей темы..... | 91 |
| 4.3.4. Дополнительная заработная плата исполнителей темы..... | 92 |
| 4.3.5. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) | 92 |
| 4.3.6. Накладные расходы..... | 93 |
| 4.3.7. Бюджетная стоимость НИР | 93 |
| 4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования | 94 |
| 4.4.1. Интегральный показатель финансовой эффективности..... | 94 |
| 4.4.2. Интегральный показатель ресурсоэффективности | 95 |
| 4.4.3. Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки..... | 96 |
| Выводы по разделу | 97 |
| Глава 5. Социальная ответственность | 98 |
| 5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности..... | 98 |
| 5.2. Производственная безопасность..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований | 99 |
| 5.2.2. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов..... | 107 |
| 5.3. Экологическая безопасность | 112 |
| 5.3.1. Анализ возможного влияния объекта исследования на окружающую среду | 112 |
| 5.3.2. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду..... | 112 |
| 5.3.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды..... | 112 |
| 5.4. Безопасность в ЧС | 113 |
| 5.4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований..... | 114 |
| 5.4.2. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований..... | 114 |
| 5.4.3. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС | 115 |
| Вывод | 116 |
| Заключение..... | 118 |
| Список литература..... | 121 |
| Приложение А..... | 126 |

ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры на основе Иттрий-Алюминиевого Граната (YAG) нашли широкое применение в светодиодах. Комбинация излучения чипа на 460 нм и люминесценции YAG люминофора обеспечивают свет в диапазоне спектра от 400 до 700 нм, то есть охватывают почти весь видимый диапазон. Синтез YAG люминофора сложен, поскольку температуры плавления исходных материалов превышают 2000 °C. Наибольшее распространение получил метод высокотемпературного термического синтеза. Синтез проводится с использованием флюса, включает этапы спекания, отжига, предварительной и заключительной обработки. На результат синтеза влияют процессы на всех этапах.

Ведутся работы по совершенствованию метода термического синтеза, разрабатываются новые методы. С целью улучшения световых характеристик светодиодов синтезируются люминофоры с разным составом активаторов, модификаторов. Поэтому расширяется круг люминофоров на основе YAG. Соответственно усложняются и технологические процессы их синтеза. Сложность синтеза сказывается на одной из существенных характеристик люминофоров – воспроизводимости их люминесцентных свойств, в частности, спектральных, кинетических. К настоящему времени воспроизводимость обеспечивается жестким выполнением технологических регламентов. В связи с этим круг выпускаемых промышленных люминофоров очень ограничен. Необходимо понимание связи люминесцентных свойств с технологическими процессами синтеза для того, чтобы обеспечить нужную (заданную) воспроизводимость результатов синтеза.

Перспективным представляется радиационный метод синтеза YAG люминофора. Уже получены люминофоры с характеристиками, близкими к выпускаемым промышленным. Радиационный метод синтеза обладает высокой скоростью, эффективностью, производительностью. Очевидно, для такого метода вопрос о воспроизводимости будет стоять более остро, так как при высокой скорости синтеза контроль за технологическими процессами сложнее.

В настоящей работе предполагается провести анализ зависимости люминесцентных свойств люминофоров, полученных при использовании термического

синтеза от условий синтеза. Предполагается выполнить анализ известных из литературы результатов исследований YAG люминофоров, полученных термическим синтезом, выявить основные технологические процедуры, которые влияют на свойства. Предполагается, что выявленные закономерности будут полезны для использования их при оптимизации радиационного синтеза.

Целью работы является выявление причин зависимости воспроизводимости люминесцентных свойств люминофоров на основе YAG:Ce³⁺ от условий и режимов термического синтеза, оценка воспроизводимости свойств люминофоров, полученных радиационным методом.

В связи с этим предполагается решение следующих задач:

1. Выполнить поиск информации, в которой содержатся сведения о зависимости свойств YAG:Ce³⁺ люминофоров от режимов термического синтеза.
2. Обобщить и сделать анализ информации о люминесцентных свойствах полученных термическим методом YAG:Ce³⁺ люминофоров. В качестве источников информации предполагается использование работ, выполненных в Китае.
3. Провести экспериментальные исследования зависимости люминесцентных свойств синтезированной в поле радиации керамики на основе YAG:Ce³⁺.

Объектом исследований выбран YAG:Ce³⁺ люминофор, как наиболее распространенный, перспективный и изученный. По этой группе люминофоров может быть собрана информация о связи люминесцентных свойств с режимами технологии термического синтеза. Эти люминофоры уже синтезированы радиационным методом.

Работа безусловно полезна при оптимизации технологии радиационного синтеза. Результаты анализа литературных сведений сопоставлены с результатами исследования воспроизводимости свойств синтезированных радиационным методом.

Глава 1. Литературный обзор по проблеме

LED представляет собой полупроводниковый электронный прибор, который преобразует электрическую энергию в энергию света. По сравнению с традиционными лампами накаливания, светодиоды имеют много преимуществ, таких как низкое рабочее напряжение, низкое тепловыделение, высокая световая отдача, большой срок службы. Красные светодиоды появились в 1962 году, но они излучали только слабый красный свет. С развитием технологий и промышленности, светодиодные технологии сделали большой прорыв. В 1993 году в Riya Co., Ltd. разработан синий светодиод, который позволил производителям светодиодов производить источники трех основных цветов (красный, зеленый и синий), создавая основу для коммерческого производства белых светодиодов с использованием этой технологии. Сотрудник Riya R&D Шуджи Накамура и изучавшие синие светодиоды ученые, Исаму Акасаки и Хироши Амано, получили совместную награду «Нобелевская премия по физике 2014».

Накамура предложил получать белый свет путем смешивания синего излучения чипа с излучением неорганического люминофора на основе YAG: Ce, который может преобразовывать синий свет в более длинноволновый. Накамура получил патент на изобретение с номером патента 97196762.8 под названием «Светоизлучающее устройство и устройство отображения». Патентообладателем патента является Niya Corporation. Патент, о котором идет речь, нацелен на создание способа изготовления устройства, излучающего белый свет. Дальнейшие усилия были направлены на поиск вариантов получения белого света с высокой эффективностью преобразования излучения чипа люминофором[1].

1.1. LED в Китае

1.1.1. Текущее состояние светодиодной промышленности Китая

Китай является большой страной, занимающейся изготовлением светодиодов. В последние годы иностранные компании, занимающиеся изготовлением светодиодов, непрерывно переводят свои производства в континентальный Китай. Согласно статистике уже более 70% мирового производства светодиодных устройств сосредоточено в материковом Китае. Количество компаний по производству

светодиодной упаковки с определенным масштабом в Китае составляет около 1500, в основном сосредоточенных в дельте реки Чжуцзян, дельте реки Янцзы, Цзянси, Фуцзянь и других регионах. Дельта реки Янцзы и дельта реки Чжуцзян по-прежнему являются наиболее концентрированными регионами предприятий по производству светодиодной продукции в стране: общее количество предприятий в этом регионе составляет около 86% от общего числа предприятий по производству светодиодной упаковки в стране.

По производственным мощностям Китай сейчас занимает лидирующие позиции в мире, но текущие условия работы многих отечественных производственных компаний сильно различаются. Многие компании борются на рынках с низкой концентрацией компаний с неравными технологиями и процессами. Большое количество производителей, представленных Mullinson, Guoxing Optoelectronics, Hongli Zhihui, Jufei Optoelectronics, Jingtai Optoelectronics и др. активно сотрудничают с международными гигантами, такими как Nichia Chemical и Cree[2].

1.1.2. Место китайской светодиодной индустрии в мире

В 1968 году Институт физики Чанчуня Китайской академии наук успешно разработал первый светодиод в материковом Китае. В 1980-х годах материалы и устройства китайских светодиодов сформировали индустрию, которая начала быстро развиваться в 1990-х годах. Основное внимание компания уделяет производству цепочки производства светодиодных устройств.

К настоящему времени Китай входит в число 5 крупнейших стран в мире по количеству патентов на светодиоды, отставая от США, Японии и немного от Германии и Тайваня, но имеет значительное количество патентов на полезные модели.

Однако в области технологии эпитаксии и структуры микросхем для светодиодной промышленности в материковом Китае количество патентных заявок намного меньше, чем в Японии, США, Германии и на Тайване, а количество патентных заявок на технологию подложек материковый Китай занимает ведущее место. По количеству патентных заявок на люминофорные материалы Китай как и Соединенных Штаты уступают только Японии. Число патентных заявок на производство технологий сборки в Китае(континентальная часть) примерно такое же, как в Тайване(Китай). Число патентных заявок на конкретные светодиодные приложения превысило количество в Соединенных Штатах и Японии.

До 2006 года заявители на получение патентов на светодиоды в материковом Китае в основном состояли из подразделений по осуществлению и реализации Национальной программы 863 и других проектов, таких как Институт полупроводников, Институт физики, Чанчуньский институт оптоэлектроники, Нанкинский университет, Пекинский университет, Университет Цинхуа, Университет Чжэцзян, Университет Наньчан и др. В то время общий акцент Китая на фундаментальные исследования и разработки в области светодиодов был недостаточно сильным, была и недостаточной патентная осведомленность предприятий и даже исследовательских институтов. После 2006 года число патентных заявок на светодиоды в компаниях-производителях светодиодов быстро увеличилось, что указывает на то, что китайские светодиодные компании значительно усилили свою техническую мощь и осведомленность о патентной защите с развитием рынка. Патенты могут принести богатство и избежать рисков.

1.1.3. Реакция Китая на собственную ситуацию

Китайские светодиодные компании стремятся активно укреплять технологические инновации, увеличивать количество и качество патентов, развивать возможности раннего предупреждения о патентах и повышать уровень создания, использования, защиты и управления интеллектуальной собственностью, тем самым избегая патентных барьеров иностранных компаний. Предприятия, подающие заявки на патенты, могут эффективно защищать и использовать отечественные запатентованные технологии. В то же время, на основе зарубежной патентной технологии, Китай также может улучшить свои основные патенты и улучшить технический эффект, чтобы подать заявку на свои периферийные патенты, что также является инновационной моделью для укрепления собственной прочности.

Исходя из этого, светодиодные компании могут реагировать на нарушения и судебные разбирательства, связанные с правами интеллектуальной собственности, китайские светодиодные компании должны и могут изучать передовые технологии, точно определять тенденции развития рынка и делать заявки на патентное планирование, чтобы иметь возможность получить основные патенты и продвинуть китайскую светодиодную индустрию, чтобы занять командные высоты светодиодных патентов.

Тем не менее, патентная сила китайских светодиодных компаний все еще остается относительно слабой: принимает ли она внешнюю стратегию - покупает лицензию или принимает внутреннюю стратегию - технические инновации и заявки на патенты В любом случае требуется значительное количество времени и ресурсов [3].

1.2. Основные достижения по LED в Китае

Компания Ashi Creations постепенно увеличивала инвестиции в технологические исследования и разработки для отечественных производителей материалов для покрытий PVD и активно участвовала в международных технических обменах. После нескольких лет технических исследований и разработок и промышленного применения она постепенно преодолела ключевой технический порог материалов для покрытий PVD и успешно разработала ряд адаптируемых материалов. Материалы с PVD покрытиями достигли значительной доли рынка для оптических компонентов, плоскостельных дисплеев, энергосберегающего стекла и других подразделенных областей. В настоящее время несколько международных групп в Соединенных Штатах, Японии, Германии и других странах по-прежнему занимают большую часть рынка китайской промышленности по производству покрытий для PVD, а доля компании на рынке относительно невелика. Тем не менее, с ускоренной локализацией индустрии материалов для покрытия PVD, укреплением сотрудничества между компаниями, занимающимися добычей и переработкой в отечественной индустрии материалов для покрытия PVD, а также постоянными исследованиями, разработками и инновациями в технологии производства материалов для покрытия PVD, доля компании на рынке будет постепенно расширяться. [4]

1.2.1. Выращивание GaN на кремниевой подложке

Технология сапфировых подложек представлена компаниями Nichia Chemical и Toyota Synthesis. Что касается изготовления сапфировых кристаллов и пластин, зарубежные страны в основном сосредоточены в Японии, США, России и др. В 2010 году Россия впервые представила 200 мм сапфировые пластины. Существует большой разрыв между Китаем и зарубежными странами. Основными компаниями являются

Yuanliang Technology, Doujin Electronics, GCL Optoelectronics, Chongqing Silian Optoelectronics, China Gallium Semiconductor, Auride и др.

Ещё в 1997 году профессор Цзян Фэнджи начал исследования в области светодиодных технологий. В 2003 году профессор Цзян Фэньи возглавил группу, которая начала исследование роста светодиодных материалов на основе нитрида галлия на кремниевых подложках. В 2005 году он совершил крупный технический прорыв. В 2006 году он, Ван Мин и другие представили венчурный капитал для совместного создания Jingneng Optoelectronics, которая первой в мире реализовала широкомасштабную индустриализацию синих светодиодов на кремниевой подложке. Первым призом Национальной премии в области технологий за 2015 год была удостоена светодиодная технология на кремниевой подложке, которая установила лидирующие позиции Китая в мировой области светодиодных технологий на кремниевой подложке.

Повышение эффективности использования света, снижение затрат или рентабельность - вечная тема светодиодной индустрии. Тонкопленочные чипы на кремниевых подложках должны быть собраны перед использованием. Стоимость сборки составляет большую часть стоимости светодиодных устройств. Предлагается осуществлять сборку непосредственно на пластине, изготавливать сразу комплект с чипами (CSP) на пластине. Поэтому изготовление светодиодов на основе GaN на кремнии с использованием CSP является одной из перспективных технологий [5].

Таким образом, Китай является в настоящее время основным производителем светодиодной продукции в мире. Расширяются в Китае работы по разработке новых материалов, новых конструкций светодиодов. Развиваются научные направления по созданию новых перспективных технологий, исследованиям материалов для светодиодов.

1.3. Люминофоры для LED

1.3.1. Общие тенденции

Люминесцентные материалы относятся к материалам, которые могут каким-либо образом поглощать энергию и преобразовывать ее в световое излучение (неравновесное излучение). Процесс поглощения энергии и преобразование ее в световое излучение (неравновесное излучение) называется люминесценцией.

В практических приложениях твердое тело, излучающее свет за счет внешнего возбуждения, называется люминесцентным материалом. Такие материалы могут использоваться в виде порошка, монокристалла, тонкой пленки или аморфного вещества. Основными компонентами люминесцентных материалов часто являются соединения редкоземельных металлов и полупроводниковых материалов.

Представителями неорганических люминесцентных материалов являются люминесцентные материалы с редкоземельными ионами, которые обладают такими преимуществами, как высокая поглощающая способность и высокая скорость преобразования. Узкополосное излучение центрального иона редкоземельного комплекса способствует полноцветному отображению и имеет стабильные физико-химические свойства. Благодаря богатым энергетическим уровням и характеристикам электронного перехода $4f$ редкоземельных ионов, редкоземельные элементы стали сокровищницей люминесценции с превосходными люминесцентными материалами. К началу 21 века в качестве неорганических флуоресцентных материалов использовались сульфиды щелочноземельных металлов (такие как ZnS , CaS), алюминаты ($SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $BaAl_2O_4$) с редкоземельными элементами в качестве активаторов и вспомогательных элементов для активации.

Традиционным методом получения неорганических люминофоров является высокотемпературный твердофазный метод. В связи с быстрым обновлением новых технологий для улучшения показателей эффективности люминесцентных материалов, преодоления присущих классическому методу синтеза недостатков возникли новые методы: сжигания, золь-гель, метод гидротермального осаждения, микроволновый метод и т.д.

В области люминесценции все больше внимания уделяется исследованиям органических материалов. Благодаря большому разнообразию органических соединений, хорошей регулировке, насыщенным цветам, высокой чистоте цвета и относительно гибкому молекулярному дизайну. По разным молекулярным структурам органические светоизлучающие материалы можно разделить на:

- (1) Органические низкомолекулярные люминесцентные материалы;
- (2) Органические полимерные люминесцентные материалы;

(3) Органические сложные люминесцентные материалы. Эти люминесцентные материалы имеют свои особенности с точки зрения механизма люминесценции, физических и химических свойств и областей применения.

В 2018 году профессор Чжан Синхонг из Университета Чжэцзян, аспирант Лю Бинь и другие опубликовали исследовательскую работу под названием «Флуоресцеин-центрированный полимер в качестве люминофора для изготовления чистых белых светодиодов» в «Горизонтах материалов», сообщается, что с помощью метода ATRP флуоресцеина с высоким квантовым выходом флуоресценции можно получить эффективный белый светодиод. Изменяя тип полимерных боковых групп, можно смещать положение пика эмиссии флуоресценции полимера. Исследования показали, что акрилатный полимер с 5-членным циклическим карбонатом в качестве желтого люминофора возбуждается синей микросхемой с длиной волны 460 нм, а цветовая координата получаемого светодиодного устройства равна (0,33, 0,33), которая находилась в области чистого белого света, Индекс цветопередачи достигает 82, что сопоставимо с белым светодиодом, полученным методом RGB. Существенно, что боковые группы полимера получают способом сочетания диоксида углерода и эпоксидных групп, в котором массовая доля диоксида углерода составляет 23,6% [6].

1.3.2. YAG: Ce³⁺ люминофоры

В настоящее время основным методом получения светодиодов белого света является нанесение желтого люминесцентного материала иттрий-алюминиевого граната, а именно YAG (Y₃Al₅O₁₂): Ce³⁺, на излучающий синий кристалл InGaN. YAG: Ce³⁺ излучает желтый свет после стимуляции синим светом. Благодаря эффекту цветового синтеза синий свет и желтый свет накладываются друг на друга, образуя белый свет. Однако у этого белого света есть проблемы, такие как низкий индекс цветопередачи и чрезмерный синий свет[4]. В дополнение к этой проблеме светоизлучающего эффекта, есть другие: неудовлетворительный срок службы светоизлучающих диодов, индекс цветопередачи и др. При очень большой мощности имеет место быстрое старение люминесцирующей пленки. Это приводит к снижению доли излучения люминофора и относительному росту синего света. Поэтому может меняться спектральный состав источника света. Есть и чисто экономические проблемы стоимость материала. Можно видеть, что различные усовершенствования процессов WLED не могут выполняться

независимо, а должны рассматриваться и планироваться в целом для достижения оптимального состояния.

Иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$) - это искусственное соединение, без природных минералов, бесцветное, твердость по Моосу может достигать 8.5, температура плавления 1950 °С, нерастворимый в серной кислоте, соляной кислоте, азотной кислоте, плавиковой кислоте и т.д. Кристалл YAG обладает хорошей прозрачностью, очень стабильными физическими и химическими свойствами, нерастворим в воде, не подвержен коррозии сильными кислотами и щелочами, обладает высокой механической прочностью, хорошей термостойкостью и изотропностью. Это широко используемый материал лазерных кристаллов с идеальными характеристиками.

1.3.2.1. Основные применения YAG

YAG как лазерный матричный материал. В 1960-х годах появление монокристаллических рубиновых лазеров способствовало развитию лазерной технологии, и появилось большое количество новых лазерных кристаллов. Монокристаллы Nd: YAG обусловлены высоким коэффициентом усиления, низким порогом и превосходными оптическими свойствами и хорошие механические свойства, он стал одним из широко используемых материалов для твердотельных лазеров.

YAG как люминесцентный материал. Связь Al-O в YAG имеет высокую энергию связи. Эта высокая энергия связи может позволить сохранять оптические характеристики стабильными. Введение редкоземельных элементов может значительно улучшить люминесцентные характеристики люминофоров, а YAG может стать люминофором путем легирования трехвалентными редкоземельными ионами, такими как Ce^{3+} и Eu^{3+} . Эти исследования и применения начались в 1970-х годах. Основное состояние Ce^{3+} - $4f15d0$, возбужденное состояние - $4f05d1$. Прямой и обратный переходы имеют очень высокую вероятность. Орбита 5d иона Ce^{3+} , который заменяет позицию Y^{3+} , расщепляется из-за влияния кристаллического поля, а поскольку орбита 5d находится во внешнем слое, она расщепляется под влиянием кристаллического поля. Два сильных пика возбуждения (343, 467 нм), измеренные в эксперименте, вызваны переходом между $4f \rightarrow 5d$ Ce^{3+} . При переходе могут возникать разные пики возбуждения. Внутренний слой электронов экранирован и менее разделен ($4f$ распадается на основные состояния

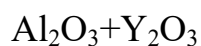
2F5/2 и 2F7/2, разница между двумя уровнями энергии составляет 2000 см^{-1}). Поэтому люминесценция, возникающая при переходе электрона из возбужденного 5d в основные 4f состояния, состоит из двух близе к расположенных полос на 520 и 550 нм.

YAG как высокотемпературный конструкционный материал. YAG обладает отличной стойкостью к ползучести при высоких температурах, стойкостью к окислению, высокой теплопроводностью и хорошей термической стабильностью. Исследования показали, что при $1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и напряжении 100 МПа скорость ползучести YAG составляет $2,5 \times 10^{-9} \text{ с}$, что составляет 1/10 скорости ползучести монокристалла Al_2O_3 в аналогичных условиях. Таким образом, YAG может широко использоваться для изготовления высокотемпературных композиционных материалов, он является разновидностью керамического материала с большим потенциалом и перспективой применения.

1.3.3. Синтез люминесцентного YAG:Ce³⁺ материала

1.3.3.1. Высокотемпературный твердофазный метод

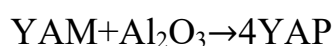
Высокотемпературный твердофазный метод представляет собой традиционный метод получения порошка YAG. В соответствии с соотношением, полученным на бинарной фазовой диаграмме оксида иттрия и оксида алюминия, два порошка смешиваются и прокаливаются при высокой температуре, и образуется порошок YAG. через твердофазную реакцию между оксидами. В условиях высоких температур, в реакции оксида алюминия и оксида иттрия, сначала будут образовываться промежуточные фазы YAM и YAP, а в конце - YAG. Процесс реакции следующий.



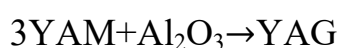
(900 - 1000°C)



(1100 - 1250°C)



(1400 - 1600°C)



Высокотемпературная твердофазная реакция - это гетерогенная твердофазная реакция с участием нескольких твердотельных реагентов. Реакция протекает посредством взаимной диффузии различных ионов при высоких температурах. Движущей силой диффузии являются дефекты кристалла и различные химические потенциалы ионов, а внешним условием диффузии является полный контакт между температурой и реагентами. Следовательно, перед реакцией реагенты должны быть измельчены до очень мелких частиц, и они должны быть смешаны равномерно, чтобы максимизировать площадь контакта и наименьшее расстояние диффузии между реагентами. Высокая температура горения ускоряет скорость миграции ионов реагентов. Стоит отметить, что даже если реагент измельчается до 10 микрон, он все еще содержит 10000 элементарных ячеек, а другой ион-реагент должен диффундировать и мигрировать через 10000 элементарных ячеек для реакции. Чтобы способствовать высокотемпературным твердофазным реакциям, это легко осуществить, и к реагенту можно добавить флюс. Флюс имеет низкую температуру плавления и плавится при

высокой температуре, что может обеспечить полужидкую среду, которая способствует взаимной диффузии между реагентами и кристаллизации продукта.

В способе твердофазной реакции не используются растворители, процесс относительно прост, эффективность высока, а стоимость низкая, чтобы реализовать промышленное производство, но температура реакции высока, и промежуточные продукты удалить нелегко.

1.3.3.2. Механохимический метод

Механохимический метод - это модифицированный твердофазный метод. Суть заключается в использовании внешней механической силы для обработки порошка, который не может подвергаться химической реакции при комнатной температуре, и преобразования механической энергии системы в химическую энергию частиц порошка. С помощью высокоэнергетической шаровой мельницы частицы подвергаются непрерывной сильной пластической деформации под действием высокочастотной вибрации и вибрации с небольшой амплитудой, а внутренняя структура порошка может непрерывно измельчаться до нанометрового размера и реагировать.

Механохимический метод отличается простотой и высокой эффективностью и позволяет получать нанопорошки, пригодные для создания металлокерамики, которые трудно получить обычными методами. Процесс реализации формирования легко контролировать, его можно производить партиями, время обработки короткое, но легко вызвать повреждение внутренней кристаллической формы частиц порошка, примеси легко вводятся в процессе приготовления.

1.3.3.3. Метод соосаждения

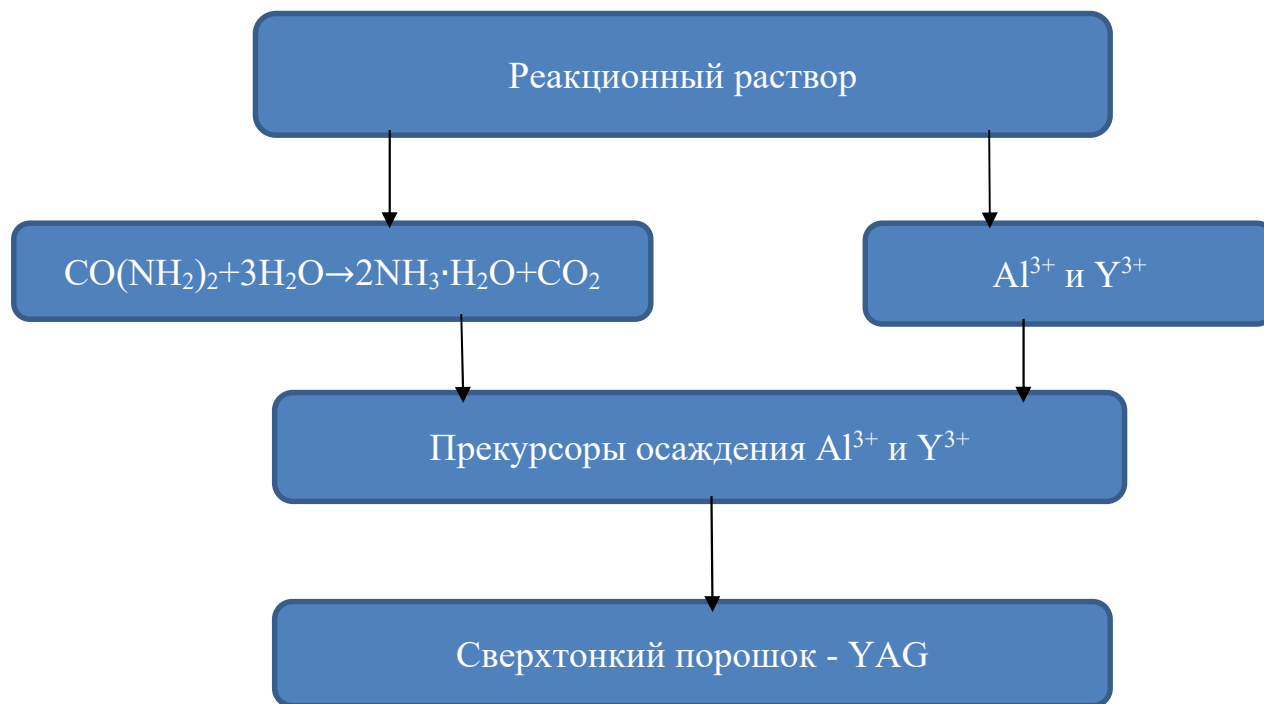
В настоящее время все чаще начинает использоваться метод синтеза YAG, метод соосаждения. Метод соосаждения заключается в следующем. К смешанному раствору солей металлов, или смешанному однородному раствору солей металлов, добавляется соосадитель. Компоненты равномерно и синхронно осаждаются, а затем нагреваются и разлагаются для получения нанопорошков.

Методы соосаждения включают: обычные методы соосаждения и методы гомогенного осаждения. Обычный метод соосаждения заключается в добавлении

осадителя к смешанному раствору солей металлов для обеспечения равномерного перемешивания и осаждения компонентов, а затем нагревания для разложения с получением нанопорошка. Выбирая подходящие осаждающие агенты и поверхностно-активные вещества, можно контролировать свойства морфологии и дисперсии порошка.

Метод гомогенного осаждения использует определенную химическую реакцию для равномерного и медленного высвобождения ионов из реакционного раствора в раствор. Этот метод преодолевает локальную неоднородность осаждающего агента, вызванную непосредственным добавлением осаждающего агента к реакционному раствору извне. Контролируя концентрацию осаждающего агента в реакционном растворе и температуру реакции, процесс осаждения всегда может осуществляться в определенное состояние равновесия. Равномерное осаждение продукта реакции.

Например:



Метод осаждения имеет преимущества: низкая стоимость, легкий и точный контроль выхода, простое оборудование, возможность крупномасштабного приготовления. Недостатки: цикл приготовления порошка слишком длинный, протекание трудно контролировать.

1.3.3.4. Радиационный синтез

Как было сказано выше все используемые методы синтеза люминофоров основаны на осуществление реакций между элементами исходных веществ, которыми являются оксиды металлов, и формирование новой $YAG:Ce^{3+}$ фазы. Различаются методы в основном тем, что в каждом методе используются приемы, с помощью которых облегчаются реакции с образованием $YAG:Ce^{3+}$ фазы. Обеспечить повышение эффективности реакций, обмен элементами между микро (нано-) частицами прекурсоров можно путем радиационного воздействия. Нужно создать условия для эффективного радиолиза частиц, получения высокой концентрации продуктов радиолиза. В работах [7], [8] была показана возможность синтеза керамики на основе $YAG:Ce^{3+}$ в поле мощного потока радиации.

Для синтеза готовилась шихта с относительным весовым составом исходных оксидов: $Y_2O_3(57\%-x) Al_2O_3(43\%) + Ce_2O_3(x)$ и $Y_2O_3(57\%-x-y) Al_2O_3(43\%-y) + Ce_2O_3(x) + Gd_2O_3(y)$. Синтез осуществлялся путем воздействия на смесь порошков оксидов жесткой радиации. На массивный медный тигель с шихтой направлялся мощный поток электронов от ускорителя ЭЛВ-6. Поток электронов с энергией 1.4 МэВ и плотностью мощности 18-25 кВт/см² сканировал по поверхности тигля со скоростью 1 см·с⁻¹. В тигле формировались образцы керамики, имеющих вид пластин или шаров неправильной формы с твердой оболочкой и пористые внутри. Выбор источника радиации обусловлен следующим. Для создания высокой плотности возбуждения удобнее всего использовать потоки электронов с энергией ~ 1 МэВ: пробег таких электронов составляет в материалах 2 – 3 мм, наведенная активность невелика. Синтез осуществлялся путем прямого воздействия потока электронов на шихту заданного состава в насыпном виде из комбинации прекурсоров без предварительной обработки и без добавления каких-либо присадок за время меньше одной секунды. Синтезированные образцы $YAG:Ce$ представляли собою либо пластины диаметром до 3 см и толщиной около 3 мм, либо шароподобные полости диаметром до 1.5 см с толщиной стенок до 1,5 мм. Внутри полость заполнена пористой керамикой. Цвет образцов $YAG:Ce$ керамики более желтый, $YAGG:Ce$ (иттрий алюминиевый гранат, активированный церием и модифицированный гадолинием) керамики – более темный. Метод синтеза перспективен. Необходимо

проведение комплексных исследований, направленных на оптимизацию радиационной технологии синтеза.

1.4. Обобщение

Представленная в обзоре информация свидетельствует о том, что эффективность белых светодиодов зависит от свойств люминофоров, с помощью которых синее излучение чипа преобразуется в видимое. Наиболее распространенными и эффективными являются люминофоры на основе YAG:Ce. Синтез YAG:Ce люминофоров сложен, поэтому повторяемость свойств люминофоров обеспечить трудно. Необходимо знать зависимость свойств люминофоров от технологии синтеза, от технологических режимов синтеза. Нужно провести анализ зависимости свойств люминофоров от технологии и режимов синтеза. Этому посвящена настоящая работа.

В работе предполагается выполнить поиск информации, в которой содержатся сведения о зависимости свойств синтезированных люминофоров от режимов их синтеза, и сделать анализ этой информации. В качестве источников информации предполагается использование работ, выполненных в Китае.

Предполагается также проведение экспериментальных исследований зависимости люминесцентных свойств синтезированной в поле радиации керамики на основе YAG:Ce.

Глава 2. Зависимость спектральных характеристик люминесценции от технологических режимов синтеза

2.1. Зависимость спектральных характеристик люминесценции от использованного флюса

Высокотемпературная твердофазная реакция представляет собой гетерогенную твердофазную реакцию с участием нескольких твердотельных реагентов. Реакция протекает через взаимную диффузию различных ионов при высоких температурах. Необходимыми условиями твердофазной реакции являются максимальный контакт между частицами реагентов и температура смеси, достаточная для протекания диффузионных процессов между реагентами. Следовательно, реагенты должны быть измельчены до максимально мелких частиц перед реакцией. Частицы должны быть смешаны равномерно, чтобы максимизировать площадь контакта, уменьшить расстояние между реагентами, чтобы создать условия для взаимной диффузии. Высокая температура во время синтеза ускоряет скорость миграции ионов реагентов. Стоит отметить, что частица реагента с размером 10 мкм имеет объем 10^3 мкм³. Если принять, что параметр решетки равен 1 нм, то в объеме 10^3 мкм³ будет содержаться 10^9 элементарных ячеек. Для получения нужной фазы все частицы всех реагентов должны перемешаться. Следовательно, ион частицы одного реагента должен диффундировать и мигрировать в частице другого реагента на расстояния до 10000 параметров решетки для реакции. Но основной трудностью для синтеза является преодоление ионом одного реагента расстояния между частицами, так как полный контакт частиц реагентов обеспечить невозможно. Способствовать такому обмену частицами может использование флюса. Флюс – это вещество, имеющее более низкую температуру плавления, чем реагенты. Флюс расплавляется при температурах много ниже температур плавления используемых оксидов. Частицы порошка оказываются в жидкой среде. Реакции твердофазные между элементами частиц протекают частично в жидкой среде, то есть твердофазные преобразуются в жидкофазные. В жидкой фазе коэффициенты диффузии много выше, поэтому для спекания нужны более низкие температуры. После спекания для получения нужной гранатовой фазы ИАГ люминофора проводится отжиг при высоких температурах. При высоких температурах происходит завершение формирования

гранатовой фазы и удаление из спеченного образца остатков флюса. Такой прием широко используется при синтезе тугоплавких материалов.

В работе [9] представлены результаты систематических исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ от технологических режимов. Менялись технологические режимы отдельных операций синтеза при сохранении остальных. Сложный состав исследуемого люминофора был выбран для того, чтобы составить наиболее полное представление о проблеме.

На рисунке 1 показаны спектры излучения образцов люминофора с одинаковым составом, $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированные с использованием различных флюсов: BaF_2 , AlF_3 , H_3BO_3 , KF и NaF . Люминесценция возбуждалась излучением чипа с $\lambda_{возб} = 435$ нм. Можно видеть, что все образцы демонстрируют широкополосное излучение. Известно, что люминесценция обусловлена электронными переходами в ионах Ce^{3+} с самого низкого энергетического уровня 5d на энергетический уровень 4f. Результаты измерений спектров были обработаны нами и представлены в таблице 1.

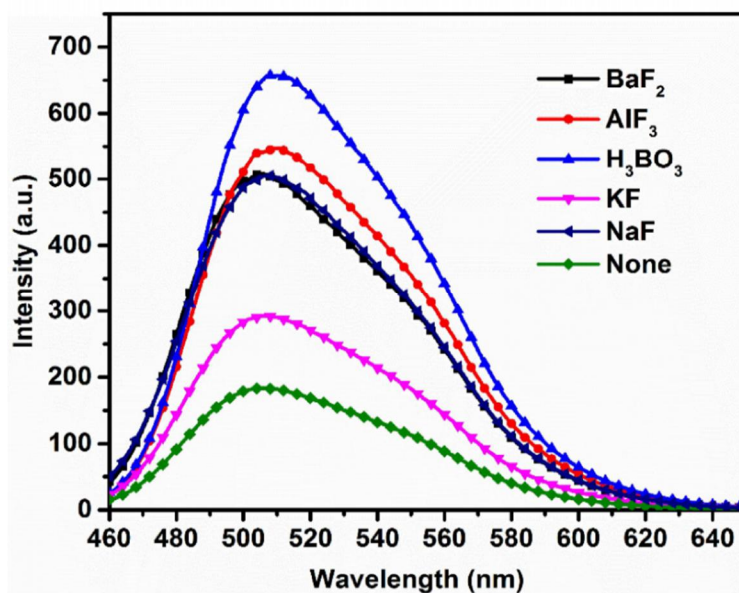


Рисунок 1 – Спектры люминесценции образцов люминофоров $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных с использованием разных флюсов.

Таблица 1. Спектральные характеристики люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных с использованием разных флюсов

| | Вид флюса | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|-----------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | H_3BO_3 | 510(486~567) | 0.364 |
| 2 | AlF_3 | 506(485~566) | 0.369 |
| 3 | BaF_2 | 508(480~563) | 0.380 |
| 4 | NaF | 505(481~564) | 0.377 |
| 5 | KF | 506(484~561) | 0.352 |
| 6 | none | 506(481~564) | 0.377 |

Как следует из представленных результатов положения максимумов полос приходятся на 505 – 510 нм. Полуширины полос изменяются в пределах от 0.380 до 0.352 эВ. Стандартные спектральные приборы для измерений люминесценции в твердых телах обычно имеют погрешность измерений около 1 нм. Погрешность измерений полуширины полосы люминесценции в основном определяется тем, что трудно учитывать величину фона под полосой, то есть возможность определения спектрального положения длин волн, на которые приходится 0.5 интенсивности люминесценции. Поэтому полуширина полосы определяется с погрешностью около 0.01 эВ.

Как следует из представленных результатов, среднее значение положения полосы люминесценции составляет 506.7 нм, что ненамного превышает погрешность измерений. Среднее значение полуширины полосы люминесценции составляет 0.37 эВ, что также ненамного превышает погрешность измерений.

Представленные результаты позволяют сделать следующее заключение о том, что на спектральные характеристики люминесценции выбор флюса для синтеза не влияет заметно. Но стоит отметить, что из всей совокупности все таки можно выделить флюс H_3BO_3 . При использовании этого флюса, положение полосы и её полуширина выделяются из общей закономерности. Причиной различий может быть то, что температуры плавления использованных флюсов различны. Поэтому после отжига синтезированных люминофоров часть флюса остается в решетке и влияет на структуру решетки и, соответственно, на кристаллическое поле в окружении центра свечения.

В работе [9] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик возбуждения люминесценции люминофора $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$

полученных с разными флюсами. Результаты исследования представлены на рис.2. Спектр возбуждения отражает зависимость интенсивности люминесценции от длины волны монохроматического излучения, вызывающего эту люминесценцию. По спектру возбуждения можно определить диапазон длин волн света возбуждения, необходимый для того, чтобы материал излучал свет, определить оптимальную длину волны возбуждения, когда интенсивность определенной линии излучения максимальна. На рис. 2 показаны спектры возбуждения люминофоров, изготовленных с использованием различных флюсов при синтезе, при измерении люминесценции в области максимума ее полосы на 505 нм. Из рисунка видно, что в шести спектрах возбуждения есть две широкие полосы возбуждения с пиками на 350 нм и 435 нм, соответственно.

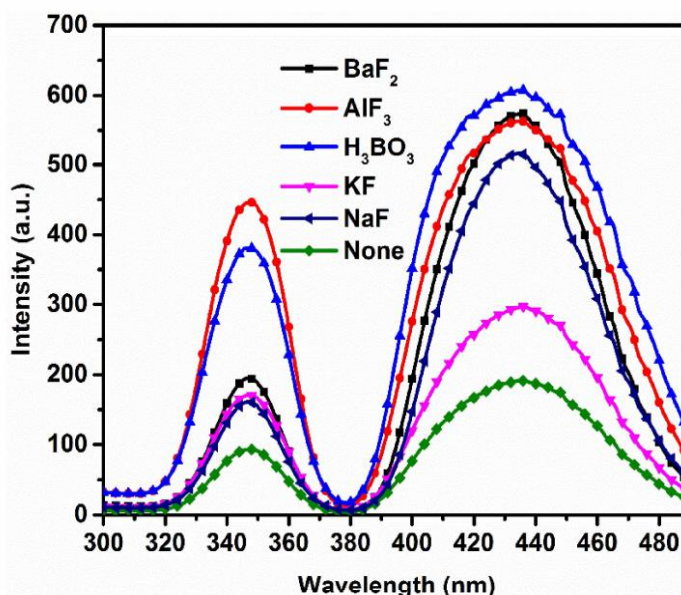


Рисунок 2 – Спектр возбуждения люминесценции люминофора $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ на 505 нм, синтезированного с использованием различных флюсов.

Численные характеристики представленные на рисунке спектров приведены в таблице – 2.

Таблица 2 – Спектральные характеристики возбуждения люминесценции люминофора $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ на 505 нм, синтезированного с использованием различных флюсов.

а – Возбуждение в фиолетовой области.

| | Вид флюса | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 1 | AlF ₃ | 347(332~362) | 0.312 |
| 2 | H ₃ BO ₃ | 346(331~362) | 0.314 |
| 3 | BaF ₂ | 347(334~360) | 0.262 |
| 4 | KF | 348(334~360) | 0.276 |
| 5 | NaF | 347(334~360) | 0.264 |
| 6 | нет | 347(334~360) | 0.274 |

б – Возбуждение в синей области

| | Вид флюса | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 1 | H ₃ BO ₃ | 435(398~473) | 0.494 |
| 2 | BAF ₂ | 435(404~464) | 0.391 |
| 3 | AlF ₃ | 435(401~469) | 0.451 |
| 4 | NaF | 435(406~464) | 0.379 |
| 5 | KF | 436(403~466) | 0.417 |
| 6 | нет | 436(403~466) | 0.417 |

Известно, что полосы возбуждения обусловлены электронным переходом Ce^{3+} с энергетического уровня 4f основного состояния на энергетические уровни 5d (5d1 - полоса на 435 нм) и (5d2- полоса на 347 нм).

Как следует из представленных результатов, фиолетовое и синее возбуждение обеспечивают разные эффективности люминесценции. Возбуждение синим светом является более эффективным. Положения максимумов полос не зависят от типа используемого флюса. Но соотношение интенсивностей полос от типа флюса зависит. Наибольшая эффективность возбуждения при воздействии фиолетового света получается в образцах, синтезированных с использованием в качестве флюса AlF₃. При воздействии синего света наибольшая эффективность возбуждения получается в образцах, синтезированных с использованием в качестве флюса H₃BO₃. Зависит от типа флюса полуширина полос возбуждения. При возбуждении фиолетовым светом полуширина полосы меняется с 0.274эВ до 0.312эВ. При возбуждении синим светом полуширина полосы меняется с 0.417эВ до 0.494эВ. Следовательно, для получения эффективного светодиода более подходит возбуждение в синей области. Из изученных флюсов для

синтеза лучше всего применять H_3BO_3 . Кроме того, образцы, приготовленные с этим флюсом, имеют широкую полосу возбуждения. Это означает, что при использовании таких образцов требования к спектрам излучения чипов ниже. Любые отклонения спектров излучения чипов при их изготовления меньше всего будут сказываться на эффективности светодиодов.

Таким образом, спектры возбуждения синтезируемых люминофоров зависят от типа используемых флюсов.

Как было сказано выше, наибольшее влияние на спектральные характеристики оказывает использование в качестве флюса H_3BO_3 . В работе [9] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции люминофора $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ и возбуждения от концентрации флюса H_3BO_3 в шихте.

На рисунке 3 приведены результаты исследования спектров люминесценции люминофоров $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$, синтезированных с использованием разных концентраций H_3BO_3 флюса: 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%. Люминесценция возбуждалась излучением на 435нм. Спектры люминесценции имеют вид широкой полосы.

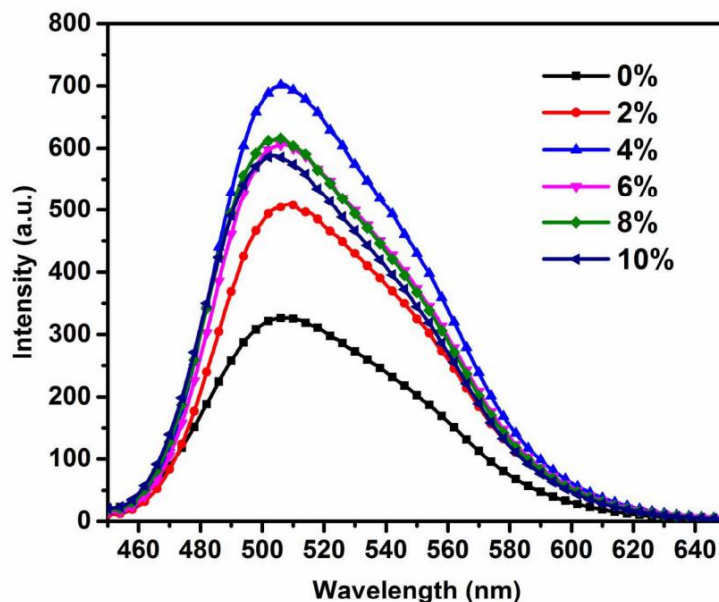


Рисунок 3 – Спектры люминесценции $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$, синтезированного с использованием H_3BO_3 в качестве флюса, от концентрации флюса в шихте.

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице – 3.

Таблица 3 – Зависимость характеристик люминесценции люминофора $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ от концентрации флюса H_3BO_3 .

| | Концентрации H_3BO_3 | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0% | 507(479~559) | 0.369 |
| 2 | 2% | 518(483~561) | 0.357 |
| 3 | 4% | 517(482~559) | 0.354 |
| 4 | 6% | 520(482~558) | 0.352 |
| 5 | 8% | 519(481~558) | 0.358 |
| 6 | 10% | 504(479~557) | 0.363 |

Как следует из представленных результатов положение максимума полосы люминесценции приходится на 507 нм при концентрации флюса 0 и 10%. С дальнейшим повышением концентрации флюса от 6% до 10% наблюдается смещение полосы до 520 нм. Полуширина полос люминесценции во всех образцах меняется в пределах 0.369 – 0.352 эВ. Связи полуширины с концентрацией флюса при синтезе нет.

Таким образом, использование при синтезе флюса, по крайней мере H_3BO_3 в больших концентрациях, сказывается на спектральных характеристиках люминесценции. Следовательно, элементы флюса всегда остаются в синтезируемом материале и влияют на излучательные свойства активатора.

2.2 Зависимость спектральных характеристик люминесценции от соотношения концентраций Ga/Al и температуры синтеза в люминофоре $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$

Известно, что по мере увеличения концентрации Ga ширина запрещенной зоны основной решетки YAGG: Ce постепенно уменьшается. Уменьшение ширины запрещенной зоны приводит к уменьшению расстояния между энергетическим уровнем 5d Ce и зоной проводимости. Перешедшие при возбуждении из основного состояния 4f на энергетический уровень 5d электроны, за счет энергии фононов переходят в зону проводимости. То есть происходит тепловая ионизация ионов церия в возбужденном состоянии. Обратный переход электронов из зоны проводимости на энергетический уровень 5d электроны и затем в основное 4f состояние происходит с потерями энергии на пути релаксации. Растет в целом вероятность безызлучательных переходов, интенсивность люминесценции уменьшается.

При высокотемпературном твердофазном синтезе из порошков Y_2O_3 , образуются соединения: гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $YAlO_3$ (YAP) и $Y_4Al_2O_9$ (YAM). Гранат плавится при $(1930 \pm 10)^\circ C$, $Y_4Al_2O_9$ — при $2020^\circ C$. Гранат с Al_2O_3 образует эвтектику ($1760^\circ C$). [10]

Гранат кристаллизуется в кубической сингонии, пр. группа $Ia\bar{3}d$, Z 8, параметр решетки $12,01\text{\AA}$, плотность $4,55\text{г/см}^3$. Иттрий находится в додекаэдрических (октаэдрических) позициях симметрии D_2 (с-позиции), алюминий занимает октаэдрические а-позиции симметрии C_3i и тетраэдрические d-позиции симметрии D_2 . Количество иттрия в а-позициях кристаллов YAG может составлять до 1,5 % их общего числа. Таким образом, более точная формула граната имеет вид $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$. Величина x зависит от температуры синтеза. Прецизионные данные структурных исследований монокристаллов [11] не выявили вхождения редкоземельных элементов (РЗЭ) в позиции алюминия. Возможно замещение алюминия в октаэдрических позициях на трехвалентные катионы меньшего, чем иттрия, ионного радиуса, например, $R = Ga, In, Sc$, вплоть до образования соединений $Y_3R_2Al_3O_{12}$.

Алюминат иттрия $YAlO_3$ (YAP) кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. группа $R\bar{3}m$, параметры решетки $a = 5,179$, $b = 5,329$, $c = 7,370\text{ \AA}$. Структура является производной перовскитовой структуры. Известна неустойчивая гексагональная модификация $YAlO_3$ (YAH), пр. группа $R\bar{6}3/mmc$, которая часто появляется в качестве промежуточной фазы при низкотемпературном синтезе граната [11, 12]. Впервые она получена в результате испарения нитратных растворов. Для этой фазы характерна широкая область гомогенности. Значения параметров решетки меняются от $a = 3,678$, $c = 10,46\text{\AA}$ ($c/a = 2,844$) для состава $Y_3Al_5O_{12}$ до $a = 3,678$, $c = 10,54\text{ \AA}$ ($c/a = 2,866$) для состава $YAlO_3$.

Фазовый состав материала, получаемого зависит от температуры, при которой синтез реализуется. С ростом температуры из Y_2O_3 и Al_2O_3 образуется с образованием YAM, при повышении температуры YAM реагирует с Al_2O_3 с образованием YAP, а при дальнейшем повышении температуры YAP реагирует с Al_2O_3 с получением конечного продукта YAG. Синтез YAGG при разных температурах имеет следующие реакции:



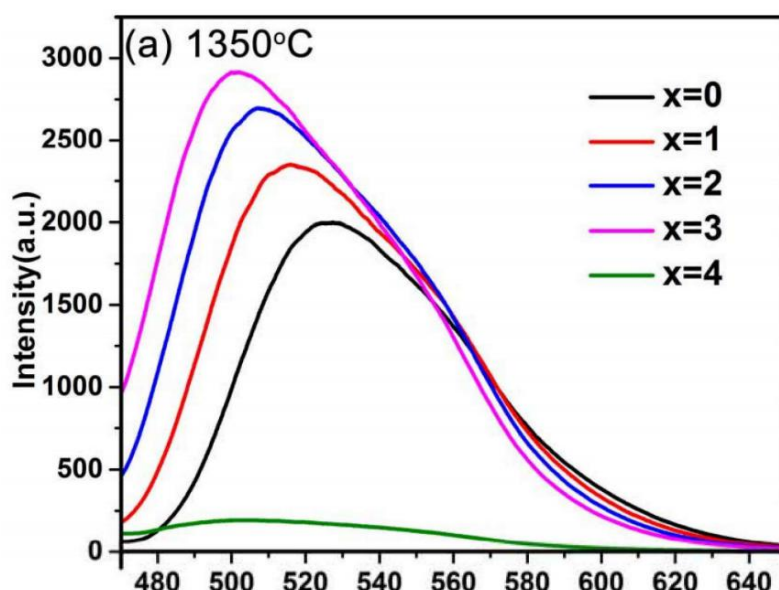
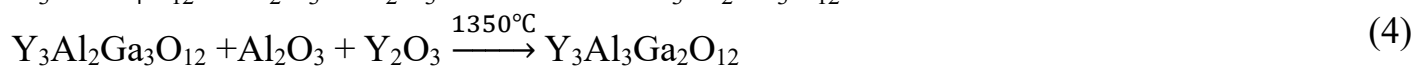
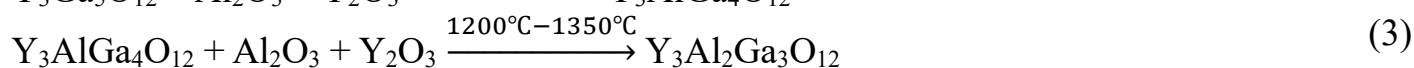


Рисунок 4 – Спектры люминесценции синтезированного при 1350 °C $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении на 435 нм

В работе [9] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции люминофора $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ от соотношения концентраций Ga /Al. В исследуемых люминофорах при постоянной концентрации ионов иттрия изменялось соотношение Ga /Al путем изменения концентраций оксидов Al_2O_3 и Ga_2O_3 в смеси, подготовленной для синтеза. Во всех экспериментах соотношение концентраций Y_2O_3 и $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$ было равно 3/5 в соответствии с формулой YAGG:Ce. Концентрация церия была неизменна.

Результаты измерений спектров люминесценции люминофоров $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$, синтезированных из смеси с концентрацией Ga_2O_3 : 1, 2, 3, 4 в группе $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3) = 5$ при температуре: 1350 °C, приведены на рис 4. Все спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Явно видно, что с ростом отношения Ga /Al максимум полосы смещается в УФ область спектра. Были определены значения положения максимумов полос и их полуширин для образцов с разным соотношением Ga /Al. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 4.

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице – 4.

Таблица – 4. Спектральные характеристики люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных с разным молярным количеством ионов Ga при температуре 1350°C

| | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | $Y_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 526(504~574) | 0.299 |
| 2 | $Y_{2.94}Al_4GaO_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 516(498~569) | 0.313 |
| 3 | $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 507(488~564) | 0.344 |
| 4 | $Y_{2.94}Al_2Ga_3O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 501(477~556) | 0.372 |

Как следует из представленных результатов положение максимума полосы люминесценции с ростом отношения Ga/Al смещается от 526нм при $x=0$ до 501нм при $x=3$. Полуширина полос люминесценции во всех образцах меняется в пределах 0.299 – 0.372 эВ. Следовательно, введение Ga вместо Al в решетку синтезированного граната приводит к смещению полосы в УФ область спектра.

Вероятной причиной этого эффекта является изменение параметра решетки и, соответственно, изменение взаимного расположения уровней в ионе активатора.

Результаты измерений спектров люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных из смеси с концентрацией $Ga_2O_3:1, 2, 3, 4$ в группе $(Al_2O_3 + Ga_2O_3) = 5$ при температуре: 1400 °C, приведены на рис 6. Все спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Явно видно, что с ростом отношения Ga /Al максимум полосы смещается в УФ область спектра. Были определены значения положения максимумов полос и их полуширин для образцов с разным соотношением Ga /Al. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 5.

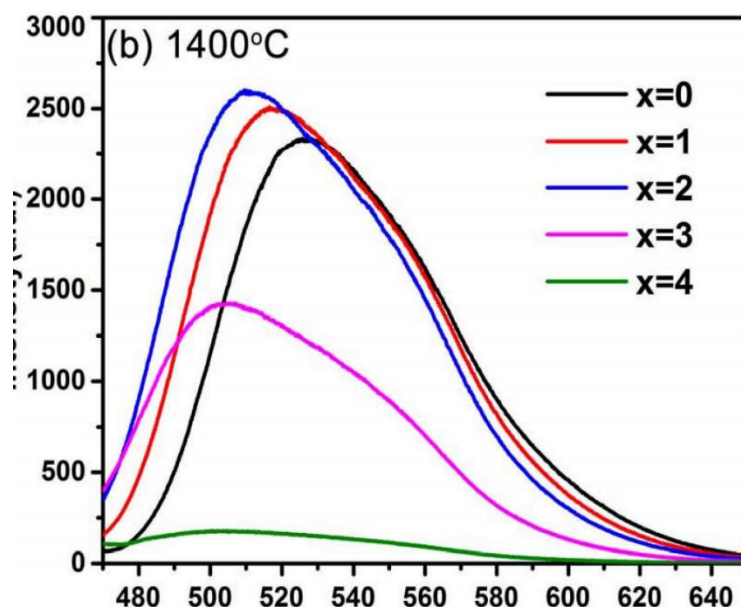


Рисунок 5 – Спектры люминесценции синтезированного при 1400°C $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ при возбуждении на 435нм

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице – 5.

Таблица – 5: Спектральные характеристики люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных с разным молярным количеством ионов Ga при температуре 1400°C

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | $Y_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 526(500~572) | 0.312 |
| 2 | $Y_{2.94}Al_4GaO_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 517(491~568) | 0.342 |
| 3 | $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 509(485~564) | 0.358 |
| 4 | $Y_{2.94}Al_2Ga_3O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 505(478~559) | 0.375 |

Как следует из представленных результатов, с увеличением отношения Ga/Al наблюдается смещение полосы люминесценции в синюю область спектра, положение полосы меняется от 526 нм до 505 нм, полуширина полосы увеличивается от 0.312эВ до 0.375эВ. Таким образом, введением Ga можно не только смещать полосу люминесценции в синюю область, но и делать полосу шире.

Результаты измерений спектров люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных из смеси с концентрацией Ga_2O_3 : 1, 2, 3, 4 в группе $(Al_2O_3 + Ga_2O_3) = 5$ при температуре: 1450 °C, приведены на рис 7. Все спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Явно видно, что с ростом отношения Ga

/Al максимум полосы смещается в УФ область спектра. Были определены значения положения максимумов полос и их полуширин для образцов с разным соотношением Ga/Al. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 6.

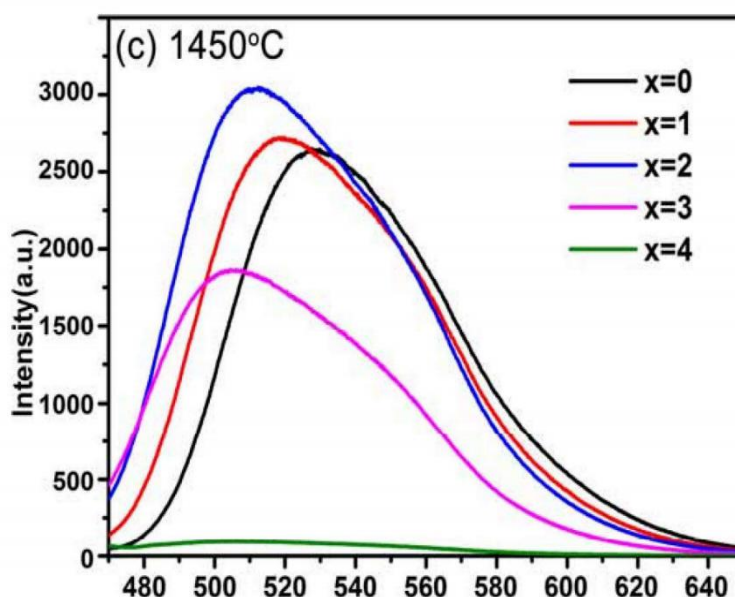


Рисунок 6 – Спектры люминесценции синтезированного при 1450°C $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ при возбуждении на 435нм

Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Спектральные характеристики люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных с разным молярном количеством ионов Ga при температуре 1450°C

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--|----------------------|-----------------------|
| 1 | $Y_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 528(502~573) | 0.307 |
| 2 | $Y_{2.94}Al_4GaO_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 519(492~569) | 0.339 |
| 3 | $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 512(486~564) | 0.355 |
| 4 | $Y_{2.94}Al_2Ga_3O_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 505(479~559) | 0.370 |

Как следует из представленных результатов, с увеличением отношения Ga/Al наблюдается смещение полосы люминесценции в синюю область спектра, положение полосы меняется от 526 нм до 505 нм, полуширина полосы увеличивается от 0.312эВ до 0.375эВ. Таким образом, введением Ga можно не только смещать полосу люминесценции в синюю область, но и делать полосу шире.

Результаты измерений спектров люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных из смеси с концентрацией Ga_2O_3 : 1, 2, 3, 4 в группе $(Al_2O_3 + Ga_2O_3) = 5$ при температуре: 1500 °С, приведены на рис 6. Все спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Явно видно, что с ростом отношения Ga /Al максимум полосы смещается в УФ область спектра. Были определены значения положения максимумов полос и их полуширин для образцов с разным соотношением Ga /Al. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 7.

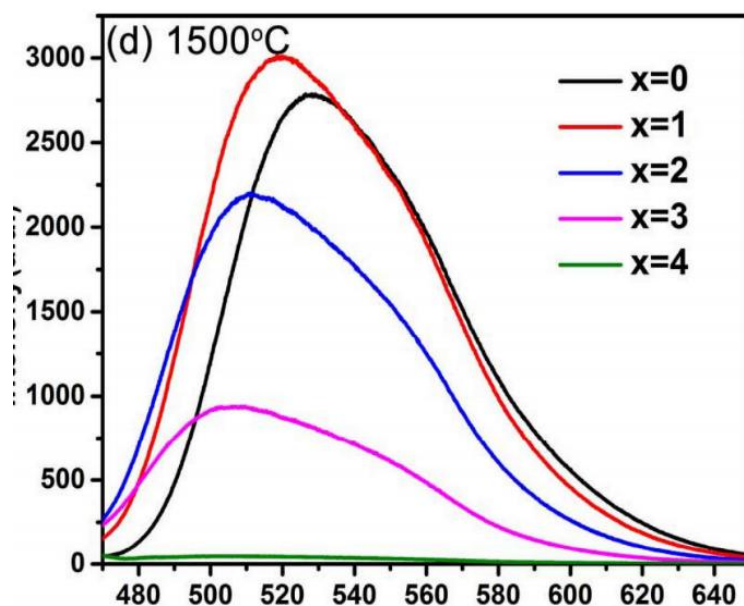


Рисунок 7 – Спектры люминесценции синтезированного при 1500°С $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ при возбуждении на 435нм

Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Спектральные характеристики люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных с разным молярном количеством ионов Ga при температуре 1500°С

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--|----------------------|-----------------------|
| 1 | $Y_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 527(502~573) | 0.307 |
| 2 | $Y_{2.94}Al_4GaO_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 519(493~568) | 0.333 |
| 3 | $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 511(486~565) | 0.356 |
| 4 | $Y_{2.94}Al_2Ga_3O_{12}:0.06Ce^{3+}$, | 506(480~561) | 0.375 |

Как следует из представленных результатов, наблюдается та же тенденция, что и в предыдущих результатах. **Введение Ga, приводит к смещению положения полосы и**

росту полуширины полосы. Положение полосы изменяется с 527нм до 506нм. А полуширина полосы изменяется с 0.307эВ до 0.375эВ.

Результаты измерений спектров люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных из смеси с концентрацией Ga_2O_3 : 1, 2, 3, 4 в группе $(Al_2O_3 + Ga_2O_3) = 5$ при температуре: 1550 °С, приведены на рис 6. Все спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Явно видно, что с ростом отношения Ga/Al максимум полосы смещается в УФ область спектра. Были определены значения положения максимумов полос и их полуширин для образцов с разным соотношением Ga/Al. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 8.

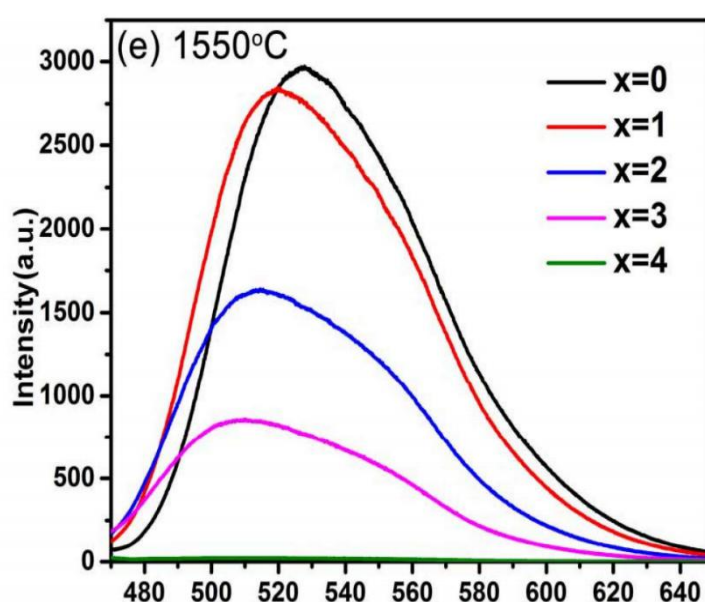


Рисунок 8 – Спектры люминесценции синтезированного при 1500°С $Y_2Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$ при возбуждении на 435нм

Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Спектральные характеристики люминесценции люминофоров $Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.06Ce^{3+}$, синтезированных с разным молярном количеством ионов Ga при температуре 1550°С

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | $Y_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 528(502~573) | 0.081 |
| 2 | $Y_{2.94}Al_4GaO_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 520(497~569) | 0.316 |
| 3 | $Y_{2.94}Al_3Ga_2O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 514(487~567) | 0.357 |
| 4 | $Y_{2.94}Al_2Ga_3O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 509(477~573) | 0.438 |

Как следует из представленных результатов, наблюдается та же тенденция, что и в предыдущих результатах. Введение Ga, приводит к смещению положения полосы и росту полуширины полосы. Положение полосы изменяется с 528нм до 509нм. А полуширина полосы изменяется с 0.081эВ до 0.438эВ.

Представленные на рис. 5-8 результаты исследований показывают, что с изменением соотношения Ga/Al максимум полосы смещается в УФ область спектра, увеличивается полуширина полосы люминесценции. Это проявляется в повышении цветовой температуры и индекса цветопередачи. Вероятной причиной этого эффекта является изменение параметра решетки и, соответственно, изменение взаимного расположения уровней в ионе активатора.

Постоянную решетки кристалла граната можно оценить по следующей формуле:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

где: a - постоянная решетки, λ - длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$, h , k и l - индексы Миллера, θ - угол дифракции.

Согласно вышеприведенной формуле, a и θ обратно пропорциональны, поэтому, когда θ уменьшается, постоянная решетки a становится больше. Следовательно, постоянная решетки и объем элементарной ячейки люминофоров YAGG: Се увеличиваются с увеличением содержания Ga, поскольку ионный радиус Ga больше, чем у Al.

Чем выше содержание Ga в YAGG, тем ниже температура, необходимая для получения основной фазы, что можно объяснить энергией диссоциации связей Al-O и Ga-O. Поскольку энергия диссоциации Al-O (512kJ/mol) выше, чем у Ga-O (285kJ/mol), это указывает на то, что связь Ga-O в Ga_2O_3 легче разрывается и реагирует с Y_2O_3 , чем Al-O в Al_2O_3 . При повышении температуры часть Al_2O_3 начинает участвовать в реакции с постепенным получением $\text{Y}_3\text{AlGa}_4\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$, поэтому процесс образования $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ представляет собой процесс постепенного поступления Al^{3+} в решетку YGG.

Обнаруженное различие в спектральных характеристиках люминесценции в люминофорах синтезированных при 1350 °C - 1550 °C обусловлено сосуществованием двух структурных фаз в люминофорах, которое изменяется с ростом температуры отжига.

2.3. Влияние модификатора на спектральные свойства люминофора

Индекс цветопередачи характеризует соответствие спектрального состава излучения источника света спектральному составу излучения солнца, к которому адаптирован наш глаз. Поэтому необходимо иметь способы влияния на спектральные свойства люминесценции путем вариации технологических приемов. Основными способами изменения спектрального состава люминесценции люминофоров, керамики на основе эффективных YAG: Ce^{3+} материалов являются введение соактиваторов или модификаторов. Например, введение дополнительно к Ce^{3+} ионов – соактиваторов, таких как Cr^{3+} и Pr^{3+} , удастся увеличить долю красного света в спектре. Однако такой прием приводит к снижению в целом эффективности преобразования излучения чипа в свет.

Можно вызвать красное смещение путем введения модификатора. Модификатор может не участвовать в преобразовании излучения чипа в люминесценцию. Его роль – изменить параметр решетки и тем самым изменить излучательные характеристики эффективных центров свечения, ионов церия в нашем случае. В качестве модификаторов люминофоров YAG: Ce^{3+} используются ионы Gd^{3+} и Tb^{3+} . Введение ионов Gd^{3+} и Tb^{3+} может приводить к красному смещению спектра возбуждения Ce^{3+} в системе YAG: Ce^{3+} , тем самым увеличивая индекс цветопередачи. Примеры спектров излучения светодиодов с люминофорами, модифицированными ионами гадолиния приведены на рис 9

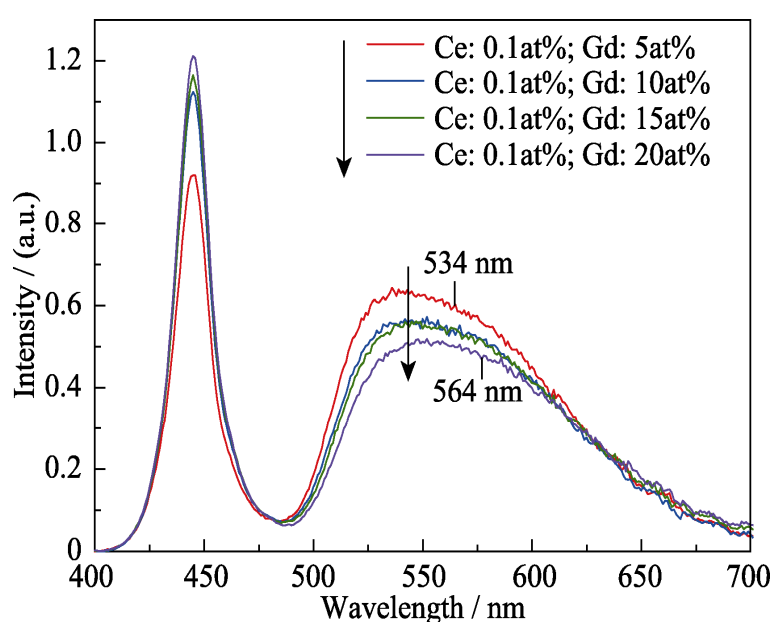


Рисунок 9 – Спектры излучения светодиода с модифицированным люминофором $\text{YAG:0.1at\%Ce, xGd}$.

На приведенном рисунке показан спектр фотолюминесценции образца флуоресцентной керамики Ce: Gd: YAG толщиной 0,3 мм, возбуждаемой синим светодиодом с длиной волны 447 нм при различных концентрациях легирования Gd при комнатной температуре в спектральном диапазоне 400-700 нм. Пик на 442 нм обусловлен светом чипа, проходящим через образец, не поглощенный образцом. Широкий пик излучения при 500-700 нм формируется переходами электронов Ce^{3+} из возбужденного состояния 5d в основное состояние 4f. Известно, что 4f-орбиталь Ce^{3+} может быть разделена на два энергетических уровня с разностью энергий 2250 см⁻¹ из-за разницы в спинах. Положения пиков спектра фотолюминесценции на приведенном выше рисунке находятся в диапазоне 534-546 нм. Наличие Gd приводит к изменению относительного распределения между двумя пиками излучения при 534 и 546 нм, положение пика сдвигается в красную область с 534 нм на 546 нм, поэтому спектр фотолюминесценции YAG:Ce с Gd, демонстрирует явление красного смещения. Как показано на рисунке выше, положение пика спектра фотолюминесценции смещается в длинноволновую сторону с увеличением концентрации легирования Gd^{3+} . [13] Это хорошо демонстрируется численными значениями положений пиков люминесценции, приведенными в таблице.

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристики спектров излучения люминофоров YAG:0.1at%Ce, xGd, модифицированных гадолинием.

| | Состав люминесценции | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | YAG:0.1at%Ce,5at%Gd | 510(486~567) | 0.364 |
| 2 | YAG:0.1at%Ce,10at%Gd | 546(485~566) | 0.369 |
| 3 | YAG:0.1at%Ce,15at%Gd | 508(480~563) | 0.380 |
| 4 | YAG:0.1at%Ce,20at%Gd | 505(481~564) | 0.377 |

Очевидно, что доли излучения чипа, прошедшего через люминофор (или слой керамики), и поглощенной люминофором с последующим преобразованием в

люминесценцию, будет зависеть от толщины слоя керамики. На рис.11 приведены результаты измерений спектров излучения светодиодов с разной толщиной керамики. На приведенном выше рисунке показаны спектров излучения светодиодов с двумя концентрациями введенного гадолиния Gd^{3+} : D1 (5at% Gd) и D4 (20at% Gd). Толщины слоев керамики D1 и D4 изменялись от 0.2 до 0.4 мм.

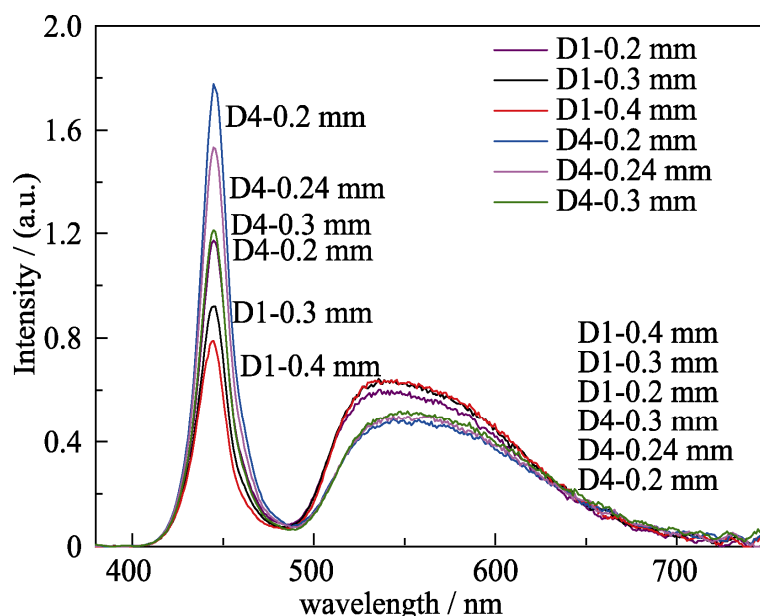


Рисунок 10 – Спектры излучения светодиода с модифицированным люминофором $YAG:0.1at\%Ce, xGd$ со слоями разной толщины.

Коэффициенты пропускания синего света образца D4 толщиной 0,3 мм и образца D1 толщиной 0,2 мм почти одинаковы. Относительная интенсивность пика излучения D1 больше, чем у D4, что указывает на то, что легирование Gd снижает эффективность преобразования синего свет в желтый свет. С увеличением концентрации легирования Gd преобладающая длина волны спектра излучения Ce^{3+} изменилась с 534 нм до 564 нм.[13]

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Характеристики спектров излучения светодиода с модифицированным люминофором YAG:0.1at%Ce, xGd со слоями разной толщины.

| | Талщина люминесценции(mm) | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|---------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | D1-0.2 | 519(486~609) | 0.513 |
| 2 | D1-0.3 | 518(488~609) | 0.507 |
| 3 | D1-0.4 | 518(488~612) | 0.516 |
| 4 | D4-0.2 | 527(490~619) | 0.528 |
| 5 | D4-0.24 | 550(491~620) | 0.528 |
| 6 | D4-0.3 | 536(492~622) | 0.528 |

Таким образом, введение модификатора в больших концентрациях приводит к смещению и уширению полос люминесценции.

В работе [14] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции люминофора $(\text{Gd}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ от молярного количества атомов Ce.

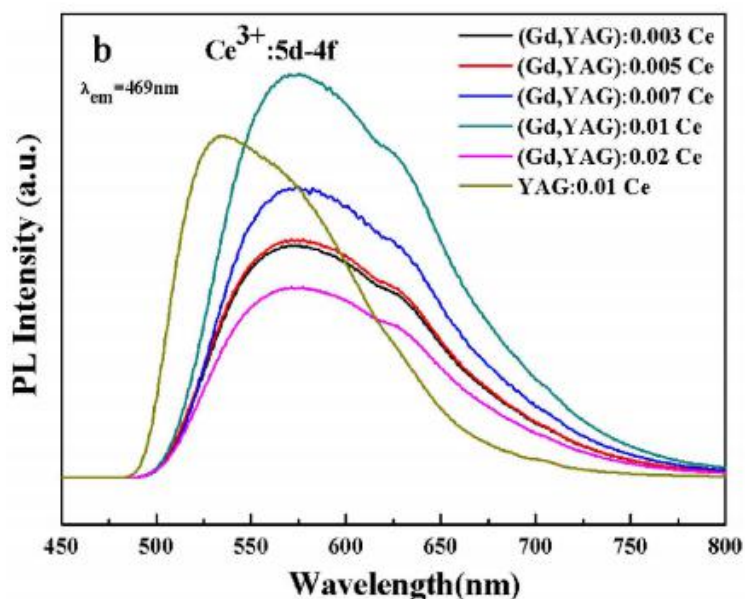


Рисунок 11 – Спектры люминесценции $(\text{Gd}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.005\sim0.02$) при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 567\text{nm}$

Этих экспериментах относительная концентрация гадолиния в 4 раза превышала концентрацию иттрия. Изменялась концентрация церия Ce: 0.003, 0.005, 0.007, 0.01, 0.02. На рисунке 16 приведены результаты исследования спектров люминесценции

люминофоров $(\text{Gd}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 11.

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Характеристики спектров излучения люминесценции $(\text{Gd}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.005\sim 0.02$) при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 567\text{нм}$

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | YAG:0.01Ce | 535(505-620) | 0.453 |
| 2 | (Gd,YAG):0.003Ce | 572(523-671) | 0.525 |
| 3 | (Gd,YAG):0.005Ce | 572(522-671) | 0.525 |
| 4 | (Gd,YAG):0.007Ce | 574(527-670) | 0.503 |
| 5 | (Gd,YAG):0.01Ce | 575(528-666) | 0.487 |
| 6 | (Gd,YAG):0.02Ce | 572(521-675) | 0.541 |

По сравнению с люминофорами без ионов Gd: спектр излучения люминофоров YAG: Ce, модифицированных ионами Gd, смещен в красную область. Исходя из этого, можно считать, что легирование ионами Gd действительно значительно решает проблему смещения спектра. В то же время видно, что с увеличением содержания ионов Ce, то есть увеличением Ce/Gd, явление красного смещения спектра излучения люминофора не очевидно, и даже возникает смещение в синюю область после некоторого увеличения. *То есть положение полосы увеличилось с 535нм до 575нм а затем уменьшилось до 572. В то же время, наблюдая за спектром, можно обнаружить, что при содержании легирования Ce 0,01 интенсивность спектра излучения является максимальной. Можно сделать вывод, что 0,01 - оптимальное содержание легирования Ce.*

2.4. Люминесцентные характеристики YAG в стекле

В настоящее время в конструкции светодиода люминофор наносится в виде композита на органической. Композит работает в очень жестких условиях эксплуатации. Композит нагревается до 70 -100°C за счет двух источников тепла. Часть подводимой к светодиоду энергии преобразуется в тепло при преобразовании в излучение чипа. Потери энергии при этом составляют не менее 10 %. Часть энергии излучения чипа преобразуется в тепло в люминофоре за счет стоксовых потерь. Этот процесс присутствует всегда. Он является результатом преобразования энергии фотонов чипа с

длиной волны 450 нм в фотоны света с длиной волны 550 нм. Этот процесс невозможно изменить. Он нужен для получения белого свет. Потери энергии при преобразовании излучения чипа в люминесценцию составляют около 30 %. [14]. За счет этой тепловой энергии разогревается и старится композит, точнее старится органическая основа композита. Для уменьшения старения в последнее время предпринимаются попытки создания композита на основе стекол, которые являются существенно более стойкими к температурному влиянию.

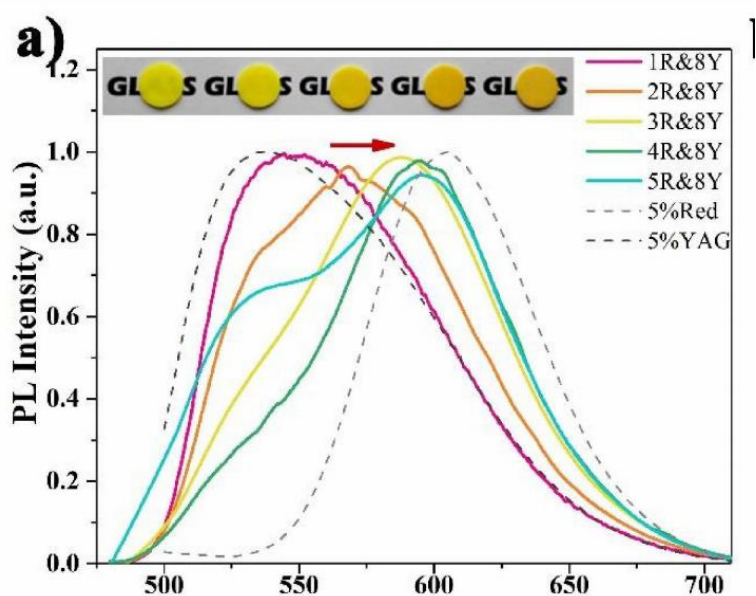


Рисунок 12 – Спектры люминесцирующего стекла (CASN-YAG:Ce) при возбуждении на 465нм

В работе [15] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции флюоресцирующего стекла, представляющего собою композит из порошков люминофора Red и YAG:Ce в стекле CASN. На рисунке 10 приведены результаты исследования спектров люминесценции стекла с двумя видами люминофоров, излучающих на 520 и 610 нм. На рисунке приведены результаты измерений спектров люминесценции стекол с одинаковым содержанием люминофоров и разным соотношением CASN и YAG: от 1:8 до 5:8. Спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Положения максимумов и полуширины полос приведены в таблице 12.

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики спектров излучения люминесцирующего стекла (CASN:YAG:Ce) при возбуждении на 465нм

| № | Состав(CASN:YAG)(пропорция массы) | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 1:8 | 527(492-599) | 0.449 |
| 2 | 2:8 | 553(498-622) | 0.495 |
| 3 | 3:8 | 575(518-623) | 0.407 |
| 4 | 4:8 | 582(538-627) | 0.325 |
| 5 | 5:8 | 584(493-628) | 0.541 |

Как следует из представленных результатов, по мере того, как состав (CASN:YAG) (пропорция массы) постепенно увеличивается, положение полосы смещается в красную область - в спектре излучения постепенно появляется больше теплых световых компонентов. Состав(CASN:YAG)(пропорция массы) меняется из 1:8 до 5:8. Положение полосы меняется из 527нм до 584нм. Однако, нет единого закона изменения. Если анализировать с точки зрения спектра излучения, пик излучения этого композитного флуоресцентного стекла покрывает диапазон излучения 500-650 нм, а полуширина меняется от 0.499 эВ до 0,541. *Хотя закономерности не установлены, видно, что изменением состава вводимых люминофоров и соотношения CASN:YAG можно изменять спектры люминесценции.*

В работе [16] приведены результаты исследований спектров люминесценции композита на основе YAG, легированный Ce^{3+} в кварцевом стекле SiO_2 . Результаты исследований представлены на рис.13.

По сравнению с Y_2O_3 ; Al_2O_3 ; SiO_2 в качестве основного сырья высокотемпературной реакции спекания основной технологией подготовки, с точки зрения индустриализации. Подготовка необходимого сырья более удобна и осуществима, процесс подготовки более энергосберегающий, экологически чистый и простой в реализации; по сравнению с золь-гель процессом эта операция проще, цикл производителя короткий, загрязнение небольшое, и оно не будет появляться в золе в процессе формования. -Большая усадка и даже деформация при гелевом методе.

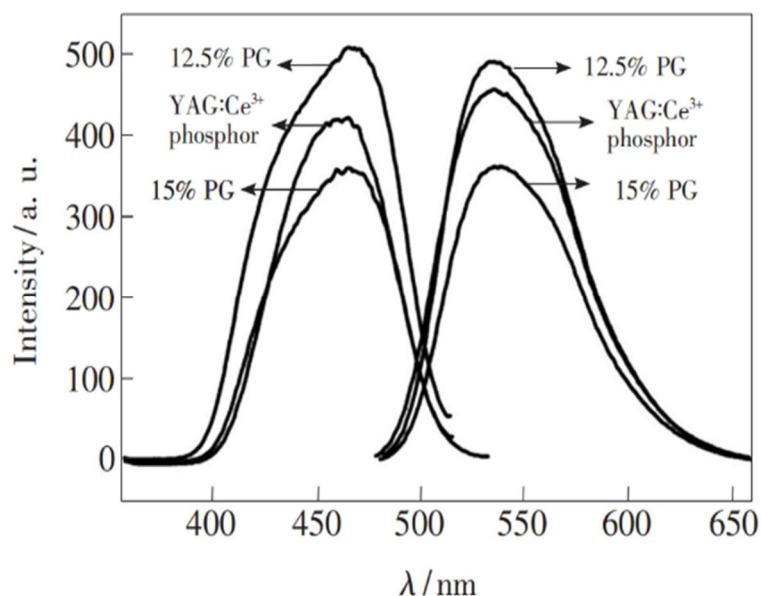


Рисунок 13 – Спектры люминесценции на $\lambda = 535\text{nm}$ композита $\text{SiO}_2\text{-YAG:Ce}^{3+}$ и возбуждении на (слева: Спектр возбуждения; справа: спектр излучения)

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Характеристики спектров излучения композита $\text{SiO}_2\text{-YAG:Ce}^{3+}$ при возбуждении на 535nm

| | | Массовая доля YAG:Ce^{3+} | Положение максимума полосы, nm | Полуширина полосы, эВ |
|---|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 1 | | 12.5% | 534(507~579) | 0.301 |
| 2 | | YAG:Ce^{3+} (порошок) | 535(507~581) | 0.312 |
| 3 | | 15% | 537(510~582) | 0.302 |

На рисунке выше показаны спектры возбуждения и излучения флуоресцентного стекла с массовой долей 12,5%, 15% и люминофора YAG:Ce^{3+} . Как видно на рисунке, положения пиков спектров ФЛ трех образцов близки. Спектры возбуждения имеют пик около 465 nm в синей части, а соответствующий пик излучения находится на 535 nm. Спектры возбуждения и излучения флуоресцентного стекла и чистого люминофора в основном одинаковы. Никаких серьезных изменений из-за наличия стеклянной матрицы нет. Это показывает, что флуоресцентное стекло, полученное при высокой температуре, может сохранять световые характеристики исследуемого люминофора YAG:Ce^{3+} . Интенсивность света у трех разная. Возможная причина: по сравнению с чистым люминофором YAG:Ce^{3+} , в люминофорном стекле с массовой долей люминофора 12,5%

люминофор равномерно распределен в матрице стекла. При увеличении количества люминофора происходит взаимное влияние частиц друг на друга.[17]

Таким образом, созданием композитов на основе люминофора в стекле можно изменять спектральные характеристики излучения. Однако, закономерности этого влияния пока непонятны.

В работе [18] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции стекло $1\%YAG:Ce^{3+}+3\%\sim 9\%Eu_2O_3$ от массовой доли иона Eu.

На рисунке 14 приведены результаты исследования спектров люминесценции стекла $1\%YAG:Ce^{3+}+3\%\sim 9\%Eu_2O_3$, синтезированных с легирующей массовой доли иона Eu: 3%, 5%, 7%, 9%и при температуре: $600^{\circ}C$ в течение 1h. Спектры люминесценции имеют вид широкой полосы.

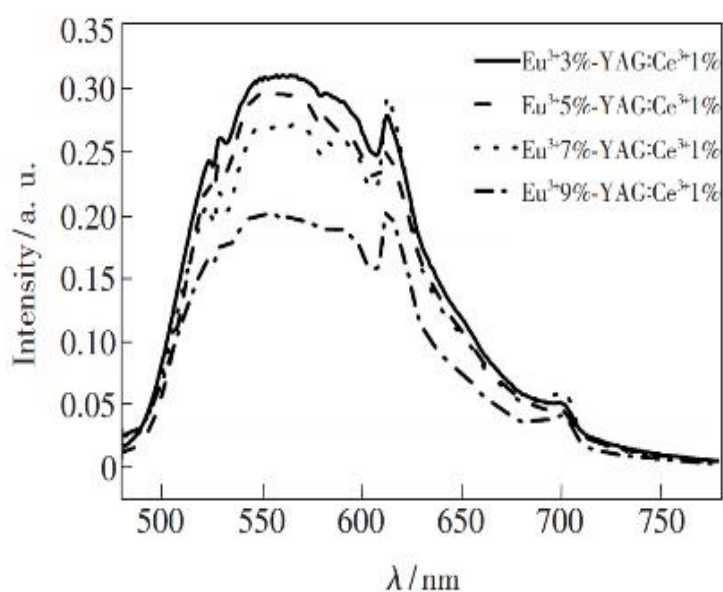


Рисунок 14 – Спектры люминесценции на 566 нм люминофора $1\%YAG:Ce^{3+}+3\%\sim 9\%Eu^{3+}$ в композите при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Характеристики спектров излучения люминофора $1\%YAG:Ce^{3+}+3\%\sim 9\%Eu^{3+}$ в композите при возбуждении на $\lambda_{возб} = 450$ нм

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|-------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | $3\%Eu^{3+} - YAG:Ce^{3+}1\%$ | 537(481-627) | 0.598 |
| 2 | $5\%Eu^{3+} - YAG:Ce^{3+}1\%$ | 537(484-643) | 0.632 |
| 3 | $7\%Eu^{3+} - YAG:Ce^{3+}1\%$ | 545(481-629) | 0.604 |
| 4 | $9\%Eu^{3+} - YAG:Ce^{3+}1\%$ | 531(477-629) | 0.627 |

Как следует из представленных результатов, закон изменения положение полосы не является простым линейным изменением. Сначала он увеличивается с 537нм до 545, а затем уменьшается до 531нм. Однако в целом спектр излучения $1\% YAG:Ce^{3+}+3\%\sim 9\%Eu^{3+}$ находится в желтой части и ближе к зеленому свету. Когда легирующая массовая доля ионов Eu составляет 3%, интенсивность излучения флуоресцентного стекла наибольшая. Однако при изменении массовой доли легирующих ионов Eu от 3% до 7% интенсивность излучаемого света существенно не меняется. Напротив, когда массовая доля легирования ионов Eu увеличивается до 9%, интенсивность излучаемого света флуоресцентным стеклом значительно уменьшается.

2.5 Люминесцентные характеристики керамики на основе YAG

Люминесцентный материал является основным компонентом WLED, которым определяется спектр излучения WLED. Люминофор на чип наносится в виде композита обычно на основе органических или стекла. Под действием тепла, выделяемого при преобразовании энергии чипа в люминесценцию, происходит старение люминофора. Можно использовать люминесцирующую керамику вместо композита. Прозрачная керамика YAG: Ce обладает хорошей теплопроводностью и термостабильностью, которые чрезвычайно важны для высокотемпературной среды светодиодных ламп. Однако текущих отечественных исследований характеристик горения YAG: Ce пока явно недостаточно. Поэтому стоит изучить характеристики люминесценции керамики YAG: Ce.

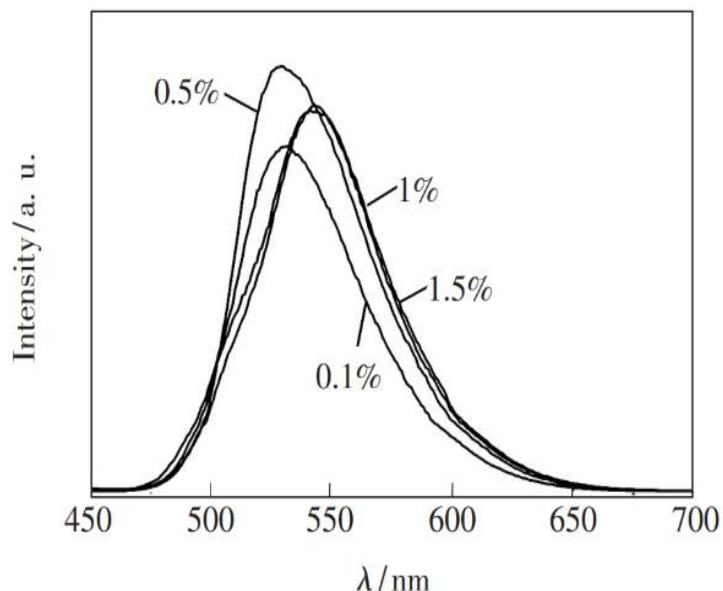


Рисунок 15 – Спектры люминесценции $x\%Ce^{3+}:YAG$ при возбуждении на 430нм

В работе [19] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции керамики $YAG:xCe$ от молярного количества атомов Се.

На рисунке 15 приведены результаты исследования спектров люминесценции люминофоров $YAG:xCe$, синтезированных с молярным количеством атомов Се: 0.1%, 0.5%, 1%, 1.5% при температуре: 1750°C. Спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 15.

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 15.

Таблица 15: Характеристики спектров излучения люминесценции $x\%Ce^{3+}:YAG$ при возбуждении на 430нм

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|---------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | $YAG:0.1\%Ce$ | 531(506-568) | 0.266 |
| 2 | $YAG:0.5\%Ce$ | 539(507-570) | 0.268 |
| 3 | $YAG:1\%Ce$ | 541(515-577) | 0.258 |
| 4 | $YAG:1.5\%Ce$ | 542(512-578) | 0.275 |

Как следует из представленных результатов, по мере увеличения содержания Се положение полосы смещается в красную область. Предполагается, что это явление может быть связано с изменениями в структуре частиц люминофора. По определенным причинам, чтобы сделать выводы, необходимы дальнейшие микроскопические наблюдения.

2.6 Влияние модификации YAG: Ce люминофора анионзамещающими ионами

Как было показано выше введением катионзамещающих модификаторов, например гадолиния, галлия, приводит к смещению полосы люминесценции. Смещение полос объясняется влиянием модификатора на структуру решетки. Расширение или сжатие решетки приводит к изменению окружения центра свечения – иона церия. В свою очередь это приводит к изменению соотношения полос люминесценции на 534 и 546 нм, связанных с переходами электронов с разными спинами. Очевидно, что изменить это соотношение можно и путем замещения и анионных узлов кислорода другими ионами. Выполнены исследования влияния на люминесценцию анионзамещающих модификаторов в YAG: Ce. В качестве модификатора используются ионы азота. В качестве источника азота использовался азид кремния Si_3N_4 . Однако разные исследователи получили разные результаты, что спектр излучения люминофора имеет как синий сдвиг, так и красный сдвиг. Следовательно, это может быть результатом раздельного действия ионов Si и ионов N.

В работе [9] были изучены спектры излучения люминофора $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{12-3x/2}\text{N}_x:0.06\text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60$) при возбуждении на - 460 нм. Предполагалось, что изменение координационной среды вокруг Ce может вызвать общий сдвиг вниз 5d уровня энергии ионов Ce, то есть разница в энергии между энергетическим уровнем 5d и уровнем энергии 4f будет уменьшаться. Результаты измерений представлены на рисунок 16

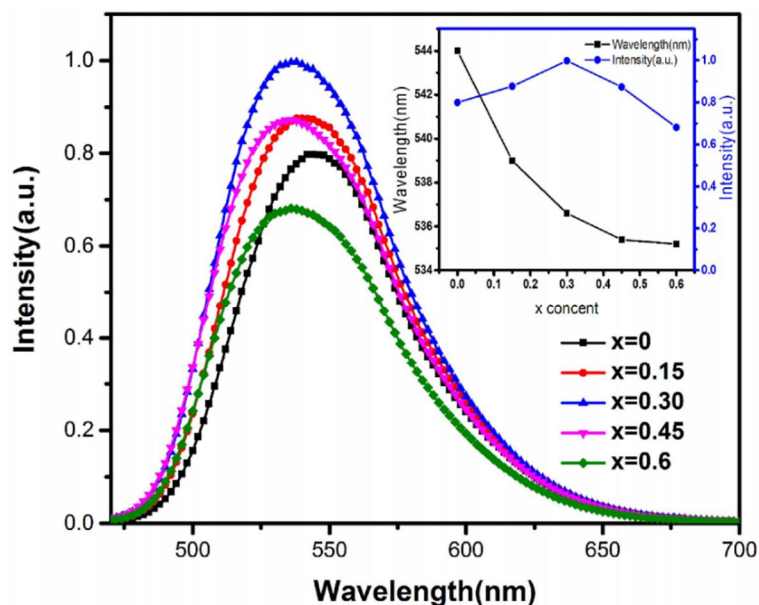


Рисунок – 16 Зависимость спектров люминесценции от концентрации модификатора – азота в люминофоре $Y_{2.85}Al_5O_{12-3x/2}N_x:0.06Ce^{3+}$

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Характеристики спектров люминесценции при разных концентрациях модификатора – азота в люминофоре $Y_{2.85}Al_5O_{12-3x/2}N_x:0.06Ce^{3+}$

| | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--|----------------------|-----------------------|
| 1 | $Y_{2.85}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ | 527(493~570) | 0.340 |
| 2 | $Y_{2.85}Al_5O_{11.775}N_{0.15}:0.06Ce^{3+}$ | 523(487~568) | 0.362 |
| 3 | $Y_{2.85}Al_5O_{11.55}N_{0.3}:0.06Ce^{3+}$ | 519(484~567) | 0.372 |
| 4 | $Y_{2.85}Al_5O_{11.325}N_{0.45}:0.06Ce^{3+}$ | 517(482~567) | 0.384 |
| 5 | $Y_{2.85}Al_5O_{11.1}N_{0.6}:0.06Ce^{3+}$ | 518(483~567) | 0.379 |

Как следует из приведенных результатов, при $x \leq 0,3$, интенсивность излучения образца увеличивается с увеличением содержания ионов N^{3-} , потому что AlN может действовать как восстановитель, что увеличивает концентрацию Ce^{3+} в образце; при $x > 0,3$ интенсивность излучения образца постепенно уменьшается. С точки зрения фазового анализа может случиться так, что когда концентрация N^{3-} больше 0,3, появляется фаза YAP, что делает кристаллическую структуру нестабильной. Помимо изменения интенсивности спектра излучения по мере увеличения содержания AlN, пик спектра излучения образца постепенно смещается в синюю область. Это явление указывает на то, что образование связи $Ce^{3+} - N^{3-}$ приводит к понижению центра масс орбитали $Ce^{3+} 5d$,

вызывая значительный сдвиг в красную область спектра излучения. Синий сдвиг в вышеупомянутом явлении может быть результатом связи $Y^{3+} - N^{3-}$, ингибирующей образование ионной пары $Ce^{3+} - Ce^{3+}$.

Одиночный N^{3-} , введенный в $YAG: Ce^{3+}$ люминофор, не может произвести красное смещение спектра излучения. Введению N^{3-} могут способствовать катионы высоковалентных металлов. Они могут быть использованы в качестве компенсаторов заряда. Si^{4+} ; Ge^{4+} ; Nb^{5+} и W^{6+} могут заместить Al^{3+} , а Zr^{4+} заместить Y^{3+} , чтобы компенсировать отсутствие заряда, вызванного заменой N^{3-} на O^{2-} . Из рентгеноструктурного анализа известно, что катион в качестве компенсатора заряда может успешно заменить катион в соответствующем узле решетки, и эти ионы мало повреждают структуру решетки. Ионы Si^{4+} замещают позицию Al^{3+} . Поскольку радиус четырех координатного Si^{4+} меньше, чем радиус четырех координатного Al^{3+} , кристаллическая решетка сжимается и межплоскостное расстояние уменьшается, и, согласно формуле Брэгга, дифракционные пики смещаются на большой угол. Однако для остальных ионов явного отклонения не обнаружено. Это связано с тем, что, хотя введенные катионы имеют ионный радиус, аналогичный радиусу замещенных узлов, также могут быть дефекты контрастных узлов, и некоторые из введенных ионов попадают в другие узлы, так что решетка не может значительно расширяться или сжиматься.

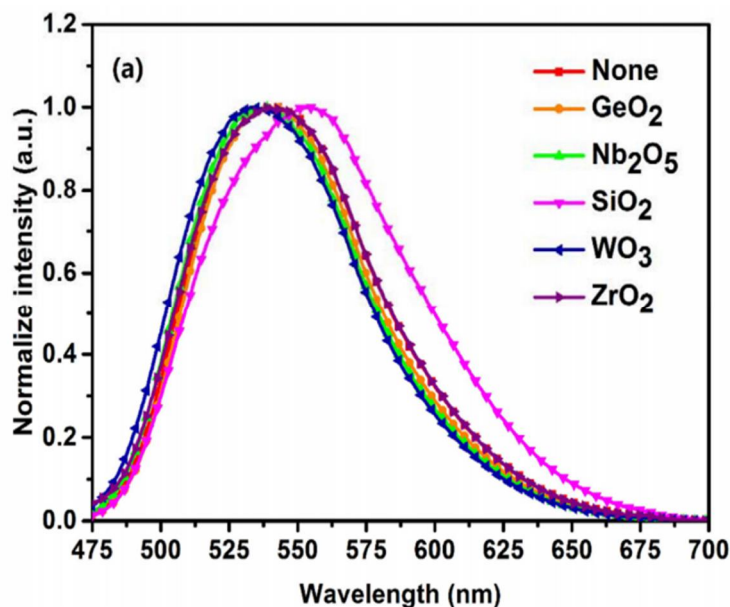


Рисунок 17 – Зависимость спектров люминесценции от типа модификатора для введения азота в люминофоре $Y_{2.85}Al_5O_{12-3x/2}N_x:0.06Ce^{3+}$

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Характеристики спектров люминесценции при разных модификаторах в люминофоре $Y_{2.85}Al_5O_{12-3x/2}N_x:0.06Ce^{3+}$

| | Компенсатор заряда | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | none | 540(505~584) | 0.333 |
| 2 | GeO ₂ | 540(507~582) | 0.315 |
| 3 | Nb ₂ O ₅ | 539(504~580) | 0.321 |
| 4 | SiO ₂ | 553(509~600) | 0.371 |
| 5 | WO ₃ | 534(502~578) | 0.328 |
| 6 | ZrO ₂ | 540(505~584) | 0.335 |

Из рисунка видно, что спектры излучения показывают разную степень сдвига после введения катионов. Введение Zr^{4+} и Si^{4+} вызывает красное смещение спектра, в то время как ионный радиус Ge^{4+} ; W^{4+} и Nb^{4+} больше ионного радиуса исходного иона решетки.

Это явление может быть вызвано двумя причинами: первая заключается в том, что ионы компенсации заряда сами по себе влияют на кристаллическую решетку YAG, а замещение ионов большего радиуса заставляет часть кристаллической решетки расширяться, что приводит к растяжению связи Ce-O, что приводит к окружающему Ce^{3+} . Напряженность поля кристалла ослабляется, расщепление его энергетического уровня 5d

уменьшается, разница энергий между 4f и 5d минимальным уровнем энергии увеличивается, а спектр смещается в синий цвет. Напротив, при замещении ионов малого радиуса спектр сдвигается в красную область. Эта причина может хорошо объяснить вышеупомянутый феномен, но эмпирические правила большого количества исследований показали, что замена большого радиуса в сетке Y^{3+} приведет к красному смещению, например Gd^{3+} и Tb^{3+} , а замена малого радиуса приведет к синему смещению, например Lu^{3+} . Согласно этому заключению, введение Zr^{4+} вызовет синий сдвиг; в то же время большое количество исследований показало, что введение Si^{4+} в YAG вызовет синий сдвиг спектра излучения Ce^{3+} , что противоречит предыдущему явлению. Второе объяснение требует рассмотрения N^{3-} и легированных ионов. Хотя одиночные Zr^{4+} и Si^{4+} , действующие на YAG, вызовут синий сдвиг в спектре, они также будут способствовать комбинации N^{3-} и Ce^{3+} , что приведет к красному сдвигу в спектре.[9]

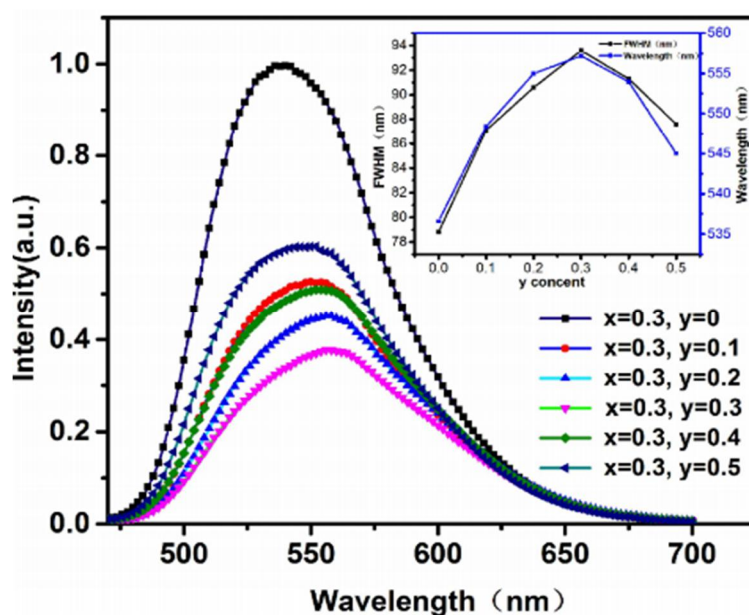


Рисунок 18 – Зависимость спектров люминесценции от концентрации модификатора Si^{4+} для введения азота в люминофоре $Y_{2.85}Al_5O_{12-3x/2}N_x:0.06Ce^{3+}$

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Характеристики спектров люминесценции от концентрации модификатора Si^{4+} в люминофоре $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{12-3x/2}\text{N}_x\text{:0.06Ce}^{3+}$

| | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--|----------------------|-----------------------|
| 1 | $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{11.5}\text{N}_{0.3}\text{:0.15Ce}^{3+}$ | 520(483~571) | 0.393 |
| 2 | $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_{4.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{11.55}\text{N}_{0.3}\text{:0.15Ce}^{3+}$ | 536(487~585) | 0.423 |
| 3 | $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_{4.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{11.6}\text{N}_{0.3}\text{:0.15Ce}^{3+}$ | 542(491~591) | 0.429 |
| 4 | $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_{4.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{11.65}\text{N}_{0.3}\text{:0.15Ce}^{3+}$ | 541(492~595) | 0.438 |
| 5 | $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_{4.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{11.75}\text{N}_{0.3}\text{:0.15Ce}^{3+}$ | 538(487-587) | 0.435 |
| 6 | $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{11.8}\text{N}_{0.3}\text{:0.15Ce}^{3+}$ | 531(483-581) | 0.429 |

Из спектра излучения на рисунке видно, что с увеличением легирования Si^{4+} спектр излучения образца сначала сдвигается в красный цвет, а затем в синий. Красный сдвиг спектра сопровождается увеличением полуширины и уменьшением интенсивности излучения. Противоположное явление происходит для синего смещения. Точка перегиба возникает, когда содержание Si^{4+} и N^{3-} одинаковое. Пиковая длина волны максимального красного смещения составляет 560 нм, а максимальная полуширина составляет 0.438 эВ. Когда $y = 0,3$, N^{3-} оказывает сильнейшее влияние на снижение уровня энергии Ce^{3+} 5d. Красный сдвиг спектра и полуширина спектра также имеют максимальное значение, но интенсивность излучения также достигает минимального значения. Этот результат может подтвердить гипотезу: усиление пика происходит за счет увеличения связи $\text{N}^{3-} - \text{Ce}^{3+}$.

Из анализа этих спектров излучения можно сделать вывод: N^{3-} и Si^{4+} в образце $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_{5-y}\text{Si}_y\text{O}_{11.5+y/2}\text{N}_{0.3}\text{:0.15Ce}^{3+}$ являются основными ионами, регулирующими спектр, но эти оба иона активно влияют на спектр. Возможно и другое объяснение: N^{3-} приводит к красному смещению спектра, а Si^{4+} к синему смещению спектра. В то же время влияние N^{3-} на Ce^{3+} также зависит от Si^{4+} ; кроме того, увеличение полуширины указывает на то, что в люминофоре есть два типа Ce^{3+} .

Были выполнены исследования зависимости спектров люминесценции от соотношения Al/Si-N в люминофоре $\text{Y}_{2.85}\text{Al}_{5-b}\text{Si}_b\text{N}_b\text{O}_{12-b}\text{:0.15Ce}^{3+}$ ($b=0.15, 0.3, 0.45, 0.60, 0.75$).

Когда N^{3-} вводится в решетку YAG, он не может способствовать красному смещению спектра излучения Ce^{3+} . Для поддержания стабильности кристаллической решетки иону N^{3-} трудно пристроиться к Ce^{3+} с таким же радиусом, из-за дисбаланса

зарядов. Поэтому связи $N^{3-} - Ce^{3+}$ практически не образуются. Однако с введением Si^{4+} для поддержания баланса заряда N^{3-} - это уже возможно. В то же время, по сравнению с более крупным $(AlO_4)^{5-}$ тетраэдром, Ce^{3+} имеет тенденцию соединяться с $(SiNO_3)^{5-}$ тетраэдром для уменьшения степени искажения решетки. Когда N и Si вводятся в равных пропорциях, спектр излучения образца имеет значительное красное смещение. Это указывает на то, что комбинация N^{3-} и Ce^{3+} приводит к более сильной ковалентной связи между Ce^{3+} и анионом (по сравнению со связью $Ce^{3+}-O^{2-}$), что приводит к расширению электронного облака 5d и сдвигу энергетического уровня 5d в целом вниз, 5d и 4f. Разница в энергии уменьшается, а спектр излучения смещается в красную область. И эта селективность необычайно значительна, потому что только небольшое количество N^{3-} может быть введено для получения сильного красного сдвига.

Когда содержание N^{3-} больше или равно Si^{4+} , механизм регулирования спектра заключается в основном в расширении электронного облака, а регулирующий ион - в основном N^{3-} . Однако, когда содержание Si^{4+} больше, чем содержание N^{3-} , регулирующий ион превращается в Si^{4+} , и регулирующим механизмом также становится расщепление кристаллического поля. Когда вводится избыток Si^{4+} , N^{3-} оказывается недостаточно для объединения с ним, и он может заменить только Al^{3+} с образованием $(SiO_4)^{4-}$ тетраэдра. Для поддержания баланса заряда три Si^{4+} займут четыре позиции Al^{3+} .

Следовательно, электроны в одной вакансии с тремя отрицательными зарядами и трех вакансиях с одним положительным зарядом в Si^{4+} легко переносятся на Ce^{4+} в кристаллической решетке с образованием Ce^{3+} , что приводит к увеличению концентрации Ce^{3+} в образце. Интенсивность спектра излучения увеличивается.

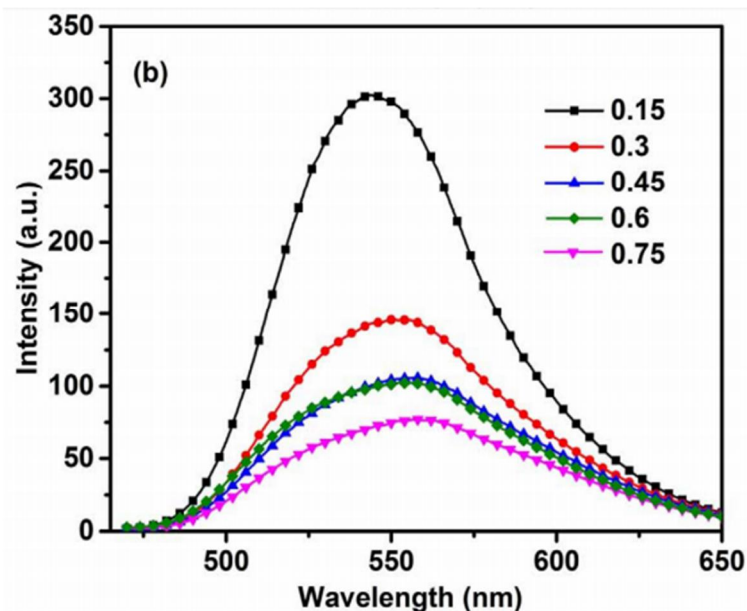


Рисунок 19 – Спектры излучения люминофора $Y_{2.85}Al_{5-b}Si_bNbO_{12-b}:0.15Ce^{3+}$ ($b=0.15, 0.3, 0.45, 0.60, 0.75$) [9]

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Характеристики спектров излучения люминофора $Y_{2.85}Al_{5-b}Si_bNbO_{12-b}:0.15Ce^{3+}$ ($b=0.15, 0.3, 0.45, 0.60, 0.75$)

| | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|--|----------------------|-----------------------|
| 1 | $Y_{2.85}Al_{4.85}Si_{0.15}Nb_{0.15}O_{11.85}:0.15Ce^{3+}$ | 529(493~572) | 0.349 |
| 2 | $Y_{2.85}Al_{4.7}Si_{0.3}Nb_{0.3}O_{11.7}:0.15Ce^{3+}$ | 538(492~587) | 0.404 |
| 3 | $Y_{2.85}Al_{0.55}Si_{0.45}Nb_{0.45}O_{11.55}:0.15Ce^{3+}$ | 545(491~594) | 0.437 |
| 4 | $Y_{2.85}Al_{0.4}Si_{0.6}Nb_{0.6}O_{11.4}:0.15Ce^{3+}$ | 541(487~593) | 0.453 |
| 5 | $Y_{2.85}Al_{0.25}Si_{0.75}Nb_{0.75}O_{11.25}:0.15Ce^{3+}$ | 545(491-560) | 0.458 |

По мере увеличения содержания N-Si спектр излучения постепенно смещается в красную область. Выше содержания 0,45, пик спектра излучения больше не смещается.

Это явление указывает на то, что, хотя растворимость N^{3-} в матрице постепенно увеличивается, красный сдвиг спектра излучения ограничен определенным диапазоном. Причины следующие:

С одной стороны, концентрация N^{3-} в кристаллической решетке YAG увеличивается, но концентрация Ce^{3+} остается неизменной. С другой стороны, по сравнению со связью O-Ce, эффект расширения электронного облака, вызванный

связью N-Ce, может сделать центр масс 5d-таким, при котором существует наименьшая разница между энергетическими уровнями 4f и 5d.

2.7 Зависимость спектральных свойств излучения люминофоров от температуры синтеза на примере $\text{Y}_{2,85}\text{Al}_{4,7}\text{O}_{11,5}\text{Si}_{0,3}\text{N}_{0,3}: 0,15\text{Ce}^{3+}$

Метод твердофазного синтеза в настоящее время является наиболее распространенным методом синтеза люминофоров. Температура синтеза зависит от состава люминофора. Люминофор $\text{Y}_{2,85}\text{Al}_{4,7}\text{O}_{11,5}\text{Si}_{0,3}\text{N}_{0,3}: 0,15\text{Ce}^{3+}$ может быть синтезирован при температурах в диапазоне 1350 – 1550 °C. В работе [9] был выполнен анализ зависимости формирования структуры и характеристик люминесценции от температуры синтеза. Исследования структуры были сделаны с использованием XRD метода. Установлено, что существует много разных фаз YAM при температуре 1350 °C. Когда температура синтеза достигает 1400 °C, образец имеет в основном чистую фазу YAG. При температурах выше 1400 °C, в основном другие фазы отсутствуют.

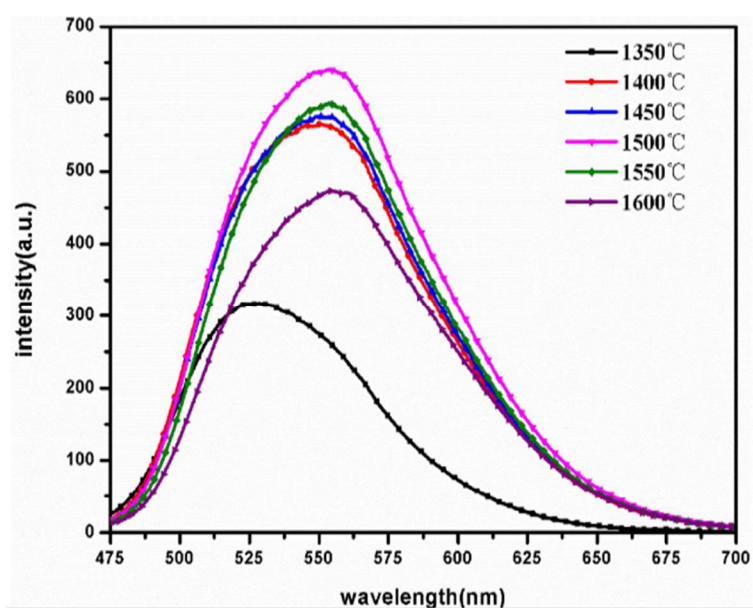


Рисунок 20 – Зависимость спектральных свойств излучения люминофоров от температуры синтеза на примере $\text{Y}_{2,85}\text{Al}_{4,7}\text{O}_{11,5}\text{Si}_{0,3}\text{N}_{0,3}: 0,15\text{Ce}^{3+}$

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Характеристики спектров излучения люминофора $Y_{2,85}Al_{4,7}O_{11,5}Si_{0,3}N_{0,3}:0,15Ce^{3+}$ при разных температуре

| | Температура | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|-------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 1350°C | 528(497~575) | 0.338 |
| 2 | 1400°C | 550(505~597) | 0.379 |
| 3 | 1450°C | 551(506~598) | 0.374 |
| 4 | 1500°C | 554(508~599) | 0.371 |
| 5 | 1550°C | 554(509-598) | 0.360 |
| 6 | 1600°C | 554(510-602) | 0.371 |

На рисунке 20 показаны спектры излучения люминофоров, синтезированных при 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C в течение 4 часов. При постоянном времени выдержки, с повышением температуры, сила света люминофора сначала увеличивается, а затем уменьшается. При 1500 °C интенсивность излучения образца является максимальной. Предполагается, что по мере увеличения температуры кристаллические зерна постепенно растут, кристаллическая решетка остается неизменной, дефектность уменьшается, кристаллическая структура становится стабильной, интенсивность света увеличивается. Однако, по мере того, как температура продолжает повышаться, образец агломерируется или даже остекловывается, и образец почти плавится на дне тигля, что в определенной степени разрушает кристаллическую решетку, тем самым влияя на люминесценцию. В то же время спектр излучения люминофора, приготовленного при 1500°C, имеет более очевидное красное смещение, чем при других температурах. Поэтому для синтеза температура 1500°C является оптимальной.

В этой же работе приведены результаты исследований зависимости люминесценции от концентрации активатора. Показано, что небольшая концентрация легирования Ce^{3+} мало влияет на кристаллическую структуру YAG.[9]

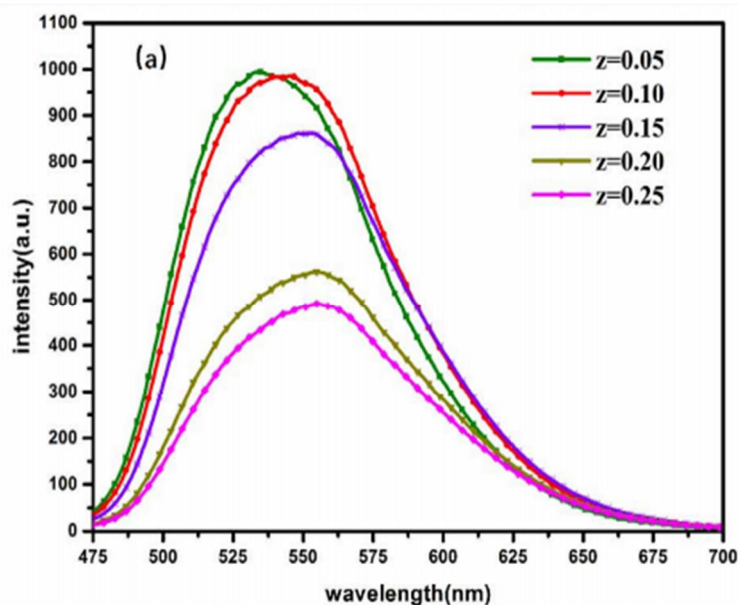


Рисунок 21 – Зависимость спектральных свойств излучения люминофоров $Y_{3-z}Al_{4.7}O_{11.55}Si_{0.3}N_{0.3}:zCe^{3+}$ от стехиометрическое число z люминесцентного

$zAl_{4.7}O_{11.55}Si_{0.3}N_{0.3}:zCe^{3+}$ от стехиометрическое число z люминесцентного редкоземельного иона Ce^{3+} ($z = 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25$)

На рисунке 21 представлены спектры излучения $Y_{3-z}Al_{4.7}O_{11.55}Si_{0.3}N_{0.3}:zCe^{3+}$ ($z = 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25$) с различными концентрациями Ce^{3+} . Из рисунка ясно видно, что *при увеличении концентрации Ce^{3+} от 0,05 до 0,15 длина волны излучения значительно смещается в красную область, положение максимума люминесценции приходится на 560 нм, а сдвиг достигает 25 нм. Но когда концентрация Ce^{3+} увеличивается с 0,15 до 0,25, смещение прекращается. Интенсивность люминесценции уменьшается. Этот эффект связан с тем, что увеличение количества активатора в люминофоре вызывает увеличение количества люминесцентных ионов, тем самым увеличивая интенсивность люминесценции. Однако, когда количество ионов активатора увеличивается, расстояние между люминесцентными ионами сокращается. Растет вероятность передачи энергии между ними, происходит концентрационное тушение.*

2.8 Люминесценция YAG:Ce+Yb, полученного золь-гель методом

Золь-гель наука и технология - это новый метод обработки, в котором алкоксиды металлов используются в качестве сырья для производства стекла, стеклокерамики, керамики и других функциональных неорганических материалов. Метод получения

материалов золь-гель методом представляет собой метод химической подготовки.[11]

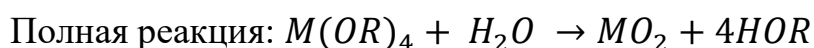
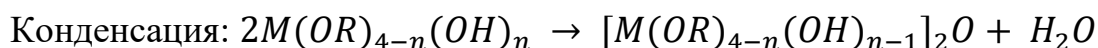
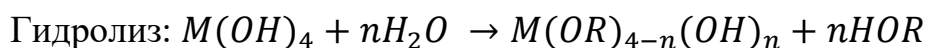
Существует три способа приготовления золь-геля:

(1) гелеобразование из раствора золя;

(2) гидролиз и полимеризация алкоксида или предшественника нитрата с последующей сверхкритической сушкой геля;

(3) Гидролизная полимеризация предшественника алкоксида.

Химический процесс золь-гелевого метода состоит в том, чтобы сначала диспергировать сырье в растворителе, а затем генерировать активные мономеры посредством реакции гидролиза, а затем полимеризовать активные мономеры, чтобы они начали превращаться в золь, а затем генерировать гель с определенной пространственной структурой. Основные формулы реакции:



В приведенной выше формуле М представляет собой металл, а R представляет собой органическую группу, например: метан;

Процесс золь-гель метода включает следующие четыре основных этапа:

(1) Исходный материал (например, соль металла) превращается в диспергируемый оксид посредством химической реакции;

(2) Диспергируемый оксид находится в разбавленной кислоте или воде. Образуется золь;

(3) Золь дегидратируется в шарики, волокна, фрагменты или сухой клей с покрытием;

(4) Сухой клей нагревается для образования ультратонкого оксидного порошка. Наиболее важным из них является образование золь и гелей.

В качестве примера возьмем золь-гель метод получения тонкопленочных материалов. Принцип таков: раствор алкоголята металла или неорганической соли гидролизуются с образованием золя, золь наносится на подложку, а затем золь поляризуется и же латинизируется, а затем гель сушат. При обжиге после удаления органических компонентов в конечном итоге получают неорганические материалы. Золь-гель метод также используется для получения наночастиц оксида металла: алкоксид

металла или неорганическая соль используется в качестве прекурсора, и прекурсор гидролизуется в золь при определенных условиях, а затем превращается в гель. Затем готовятся необходимые наночастицы. Во время эксперимента особое внимание следует уделять тому факту, что реагенты равномерно смешиваются в жидкой фазе во время эксперимента и однородно реагируют с образованием стабильного золя. Во время реакции не должно произойти осаждение.[20]

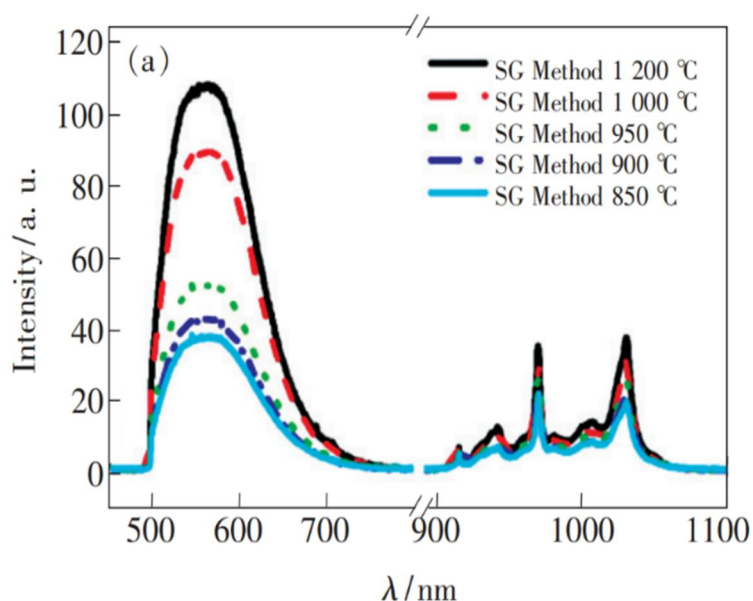


Рисунок 22 – Спектры люминесценции 1% YAG:1%Ce, xYb при возбуждении на $\lambda = 450$ нм

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Характеристики спектров излучения люминофора 1%YAG:1%Ce, xYb при возбуждении на $\lambda = 450$ нм

| | Температура синтеза(°C) | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|-------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1200 | 561(506~616) | 0.437 |
| 2 | 1000 | 554(506~614) | 0.432 |
| 3 | 950 | 554(506~615) | 0.436 |

Получение золь-гель методом люминофора YAG: Ce, Yb достигается температурой обработкой, прокаливанием. На рисунке 21 показан спектр

фотолюминесценции люминофоров YAG: 1%Ce, 5%Yb, полученных золь-гель методом, прокаленных при различных температурах. При повышении температуры интенсивность люминесценции увеличивается, что указывает на то, что степень кристаллизации продукта изменяется с температуры прокаливания.

В высокотемпературной твердофазной реакции с использованием оксидов металлов в качестве сырья реакция сначала протекает на границе раздела, а затем катионы диффундируют и мигрируют через внутреннюю часть слоя продукта с образованием вакансий. Со временем реакция продолжается, и толщина слоя продукта увеличивается. Уменьшение размера частиц реагентов и увеличение удельной поверхности увеличивает поперечное сечение реакции, увеличивает диффузионную способность и снижает температуру, необходимую для начала реакции. Для увеличения случайного распределения легированных ионов требуется более высокая температура реакции и малые размеры частиц. В золь-гель реакции катионы образуют сетчатую структуру на молекулярном уровне, что значительно сокращает расстояние между диффузией, значительно улучшает реакционную способность прекурсора и позволяет получить продукт с более равномерным распределением легирования при более низкой температуре.[20]

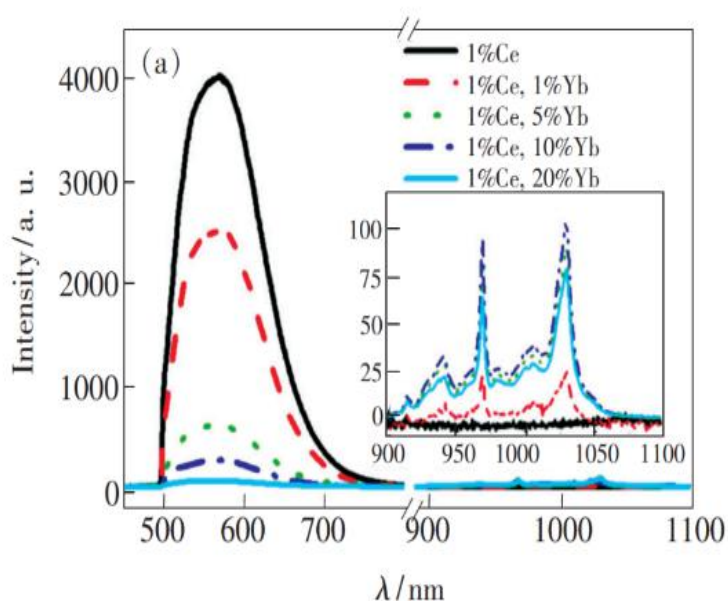


Рисунок 23 – Спектры люминесценции YAG:1%Ce,xYb при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 558.63\text{nm}$

В работе [20] приведены результаты исследований зависимости спектральных характеристик люминесценции YAG:1%Ce, xYb от массовой доля иона Yb.

На рисунке 23 приведены результаты исследования спектров люминесценции 1%YAG:1%Ce, xYb, синтезированных с массовой долей ионов Yb: 0.1%, 5%, 10%, 20% и при температуре: 1000°C. Спектры люминесценции имеют вид широкой полосы. Положение максимумов и полуширины полос приведены в таблице 22.

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Характеристики спектров излучения люминофора YAG:1%Ce, xYb при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 558.63\text{нм}$

| № | Состав | Положение полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|----------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | YAG:1%Ce | 562(509-622) | 0.440 |
| 2 | YAG:1%Ce, 1%Yb | 561(509-620) | 0.433 |
| 3 | YAG:1%Ce, 5%Yb | 552(508-625) | 0.456 |

Как следует из представленных результатов, по мере постепенного увеличения содержания Yb, положение полосы, нм постепенно уменьшается. Это показывает, что спектр излучения смещается в синюю сторону. Однако, общих закономерностей не обнаружено. Из полученных результатов можно видеть, что увеличение содержания Yb приводит к значительному снижению интенсивности излучения люминофора. При содержании Yb 20% люминофор почти не излучает.

2.9 Люминесценция материалов с квантовыми точками

Новый тип флуоресцентных наноматериалов с полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) демонстрируют особые оптические свойства. Спектр излучения их зависит от размеров частиц. По сравнению с традиционными флуоресцентными материалами материалы с полупроводниковыми квантовыми точками обеспечивают возможность получения люминофора с заданным спектром. Спектр определяется только размерами частиц. С ростом размеров частиц спектр смещается в красную область. [21]

Получение и структура квантовых точек пока еще отрабатывается. Перспективными являются квантовые точки со структурой ядро-оболочка

CuInS₂/ZnS(CIS/ZnS). Примеры спектров люминесценции квантовых точек CIS приведены обладающие преимуществами непрерывно регулируемого пика излучения флуоресценции, узкой на рис 24.

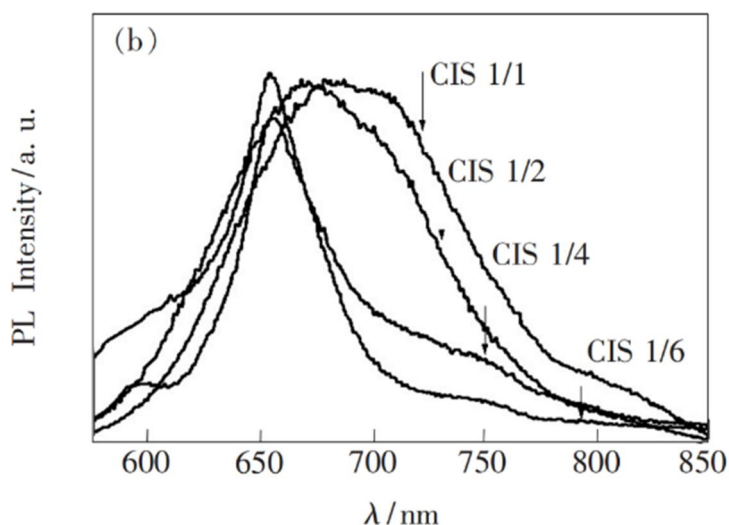


Рисунок 24 – Зависимость спектральных свойств излучения люминофоров с квантовыми точками от отношения Cu/In

Нами определены положения максимумов и полуширины полос, которые приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Характеристики спектров излучения люминофора с квантовыми точками

| | Величина отношения(Cu/In) | Положение максимума полосы, нм | Полуширина полосы, эВ |
|---|---------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1/1 | 688(624-749) | 0.330 |
| 2 | 1/2 | 767(634-733) | 0.266 |
| 3 | 1/3 | 656(638-689) | 0.146 |
| 4 | 1/4 | 655(630-680) | 0.145 |

При прочих неизменных условиях значение Cu/In можно регулировать, фиксируя содержание In и изменяя содержание Cu. Из приведенного выше рисунка видно, что пики флуоресцентного излучения квантовых точек CIS, синтезированных с различными соотношениями содержания Cu/In, все находятся в области темно-красного света. По мере уменьшения отношения Cu пики излучения постепенно смещаются в синюю область спектра. Ширина полосы флуоресцентного излучения квантовых точек зависит от их распределения по размерам. Квантовые точки с однородным размером частиц

имеют узкие полосы энергии, поглощаемые переходами возбуждения, и полосы энергии, излучаемые переходами, также узкие.

Введение

Основная цель данного раздела – оценить перспективность развития и планировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, представленного в рамках исследовательской работы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Цель НИР – выявление причин зависимости воспроизводимости люминесцентных свойств люминофоров на основе YAG:Ce^{3+} от условий и режимов термического синтеза.

4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1. Анализ конкурентных технических решений

В ходе исследования были рассмотрены две конкурирующие разработки о покрытиях различного состава:

- 1) WLED на основе синего чипа из нитрида галлия, который излучает белый свет ;
- 2) Композиционные материалы на основе YAG:Ce^{3+} , структура и свойства.

Детальный анализ необходим, т.к. каждый тип покрытия имеет свои достоинства и недостатки. В таблице 4.1 показано сравнение разработок-конкурентов и разработки

данного НИ с точки зрения технических и экономических критериев оценки эффективности.

Таблица 4.1 – Сравнение конкурентных технических решений (разработок)

| Критерии оценки | Вес критерия | Баллы | | | Конкурентоспособность | | |
|--|--------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| | | Б _ф | Б _{к1} | Б _{к2} | К _ф | К _{к1} | К _{к2} |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Технические критерии оценки ресурсоэффективности | | | | | | | |
| 1. Актуальность исследования | 0,1 | 5 | 3 | 4 | 0,5 | 0,3 | 0,4 |
| 2. Трещиностойкость | 0,14 | 5 | 2 | 3 | 0,7 | 0,28 | 0,42 |
| 3. Ударопрочность | 0,18 | 4 | 3 | 3 | 0,72 | 0,54 | 0,54 |
| 4. Стабильность соединения с подложкой | 0,14 | 4 | 4 | 3 | 0,56 | 0,56 | 0,42 |
| 5. Простота изготовления | 0,05 | 3 | 5 | 4 | 0,15 | 0,25 | 0,2 |
| 6. Эффективность работы | 0,05 | 5 | 5 | 5 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| 7. Безопасность | 0,08 | 4 | 4 | 4 | 0,32 | 0,32 | 0,32 |
| Экономические критерии оценки эффективности | | | | | | | |
| 1. Цена сырья | 0,12 | 4 | 5 | 3 | 0,48 | 0,6 | 0,36 |
| 2. Предполагаемый срок эксплуатации | 0,06 | 4 | 3 | 4 | 0,24 | 0,18 | 0,24 |
| 3. Финансирование научной разработки конкурентных товаров и разработок | 0,08 | 5 | 4 | 4 | 0,4 | 0,32 | 0,32 |
| Итого | 1 | 43 | 38 | 37 | 4,32 | 3,6 | 3,47 |

Расчет конкурентоспособности, на примере стабильности срабатывания,

$$K = \sum B_i \cdot B_i,$$

определяется по формуле:

где K – конкурентоспособность проекта; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл показателя.

Проведенный анализ конкурентных технических решений показал, что исследование является наиболее актуальным и перспективным, имеет конкурентоспособность.

4.1.2. SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта, в этой работе проведен SWOT-анализ с детальной оценкой сильных и слабых сторон исследовательского проекта, а также его возможностей и угроз.

Первый этап, составляется матрица SWOT, в которую описаны слабые и сильные стороны проекта и выявленные возможности и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT-анализа

| Сильные стороны | Слабые стороны |
|--|---|
| C1. Низкая цена исходного сырья. | Сл1. Отсутствие ссылок и материалов для соответствующих научных исследований. |
| C2. Высокая трещиностойкость и ударопрочность продукции. | Сл2. Долгое время подготовки образца, используемого при проведении научного исследования. |
| C3. Более свежая информация, которая была использована для разработки проекта. | Сл3. Высокие требования к экспериментальному оборудованию. |
| C4. Экологичность технологии. | Сл4. Эксперименты имеют большие погрешности и неопределенности. |
| C5. Квалифицированный персонал. | Сл5. Вероятность получения брака. |
| Возможности | Угрозы |
| B1. Использование оборудования ИНШПТ ТПУ и ИФПМ СО РАН. | У1. Снижение стоимости разработок конкурентов. |
| B2. Появление потенциального спроса на новые разработки. | У2. Появление зарубежных аналогов и более ранний их выход на рынок. |
| B3. Внедрение технологии в аэрокосмической области. | |
| B4. Внедрение на мировой рынок, экспорт за рубеж. | |

На втором этапе на основании матрицы SWOT строятся интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации. Соотношения параметров представлены в таблицах 4.3–4.6.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и сильные стороны»

| Сильные стороны проекта | | | | | | |
|--------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Возможности проекта | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
| | B1 | - | - | - | - | - |
| | B2 | - | + | + | - | - |
| | B3 | - | + | - | + | - |
| | B4 | + | + | - | - | - |

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и слабые стороны»

| Слабые стороны проекта | | | | | | |
|-------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Возможности проекта | | Сл1 | Сл2 | Сл3 | Сл4 | Сл5 |
| | B1 | - | - | + | + | + |
| | B2 | - | - | - | - | - |
| | B3 | - | - | - | - | - |
| | B4 | - | - | - | - | - |

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и сильные стороны»

| Сильные стороны проекта | | | | | | |
|--------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Угрозы проекта | | С1 | С2 | С3 | С4 | С5 |
| | У1 | - | + | - | - | - |
| | У2 | - | + | - | - | - |

Таблица 4.6 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и слабые стороны»

| Слабые стороны проекта | | | | | | |
|-------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Угрозы проекта | | Сл1 | Сл2 | Сл3 | Сл4 | Сл5 |
| | У1 | - | - | - | + | + |
| | У2 | - | - | - | - | - |

Результаты анализа представлены в итоговую таблицу 4.7.

Таблица 4.7 – Итоговая таблица SWOT-анализа

| | | |
|--|--|--|
| | <p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта</p> <p>С1. Низкая цена исходного сырья.</p> <p>С2. Высокая трещиностойкость и ударопрочность продукции.</p> <p>С3. Более свежая информация, которая была использована для разработки проекта.</p> <p>С4. Экологичность технологии</p> <p>С5. Квалифицированный персонал.</p> | <p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта</p> <p>Сл1. Отсутствие ссылок и материалов для соответствующих научных исследований.</p> <p>Сл2. Долгое время подготовки образца, используемого при проведении научного исследования.</p> <p>Сл3. Высокие требования к экспериментальному оборудованию.</p> <p>Сл4. Эксперименты имеют большие погрешности и неопределенности.</p> <p>Сл5. Вероятность получения брака.</p> |
|--|--|--|

| | | |
|---|---|--|
| <p>Возможности В1. Использование оборудования ИНШПТ ТПУ и ИФПМ СО РАН. В2. Появление потенциального спроса на новые разработки. В3. Внедрение технологии в аэрокосмической области В4. Внедрение на мировой рынок, экспорт за рубеж.</p> | <p>Направления развития В2С2С3. Высокая трещиностойкость и ударопрочность продукции позволяет расширить спрос, использование новейшей информации и технологий соответствует потенциальному спросу на новые разработки. В3С2С4. Высокая трещиностойкость и ударопрочность продукции и экологичность технологии являются хорошим основанием для внедрения технологии в аэрокосмической области. В4С1С2. Низкая цена исходного сырья и высокая трещиностойкость и ударопрочность продукции являются основой для экспорта за рубеж и выхода на мировой рынок.</p> | <p>Сдерживающие факторы В1Сл3Сл4Сл5. Использование новейшего оборудования для удовлетворения требований исследований, также может уменьшить экспериментальную ошибку и предотвратить появление брака.</p> |
| <p>Угрозы У1. Снижение стоимости разработок конкурентов. У2. Появление зарубежных аналогов и более ранний их выход на рынок.</p> | <p>Угрозы развития У1С2. Несмотря на снижение стоимости разработок конкурентов, наши продукты имеют лучшие механические свойства, больше перспектив развития. У2С2. Наши продукты обладают лучшими механическими свойствами, являются более привлекательными мировом рынке.</p> | <p>Уязвимости: У1Сл4Сл5. Введение систем совершенствования производственных процессов для снижения погрешности и неопределенности.</p> |

В результате SWOT-анализа показано, что преимущества разрабатываемой технологии преобладают над ее недостатками. Данные недостатки, которые на данный момент на практике не устранены, но в теории уже есть возможности для их устранения. Результаты анализа учтены в дальнейшей научно-исследовательской разработке.

4.2. Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1. Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- ☐ определение структуры работ в рамках научного исследования;
- ☐ определение количества исполнителей для каждой из работ;
- ☐ установление продолжительности работ;
- ☐ построение графика проведения научных исследований.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления.

Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы, приведен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

| Основные этапы | № раб | Содержание работ | Должность исполнителя |
|--|-------|---|-------------------------------|
| Разработка технического задания | 1 | Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика | Научный руководитель |
| | 2 | Календарное планирование выполнения НИР | Инженер, научный руководитель |
| Выбор способа решения поставленной задачи | 3 | Обзор научной литературы | Инженер |
| | 4 | Выбор методов исследования | Инженер |
| Теоретические и экспериментальные исследования | 5 | Планирование эксперимента | Инженер, научный руководитель |
| | 6 | Подготовка образцов для эксперимента | Инженер |
| | 7 | Проведение эксперимента | Инженер |
| Обобщение и оценка результатов | 8 | Обработка полученных данных | Инженер |
| | 9 | Оценка правильности полученных результатов | Инженер, Научный руководитель |
| Оформление отчета по НИР | 10 | Составление пояснительной записки | Инженер |

4.2.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления бюджета.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости использована следующая формула:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5}, \quad (4.1)$$

где $t_{\text{ож}i}$ — ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, человеко-дни;

$t_{\text{min}i}$ — минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни;

$t_{\text{max}i}$ — максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни.

Зная величину ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность каждой i -ой работы в рабочих днях T_{pi} , при этом учитывается параллельность выполнения работ разными исполнителями. Данный расчёт позволяет определить величину заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i}, \quad (4.2)$$

где T_{pi} — продолжительность одной работы, рабочие дни;

$t_{\text{ож}i}$ — ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни;

$Ч_i$ — численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для перевода длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, необходимо воспользоваться формулой (4.3):

$$T_{\text{к.лнж}i} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4.3)$$

где T_{ki} — продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} — продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определяется по формуле:

$$k_{\text{кал.инж}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} + T_{\text{вых}} + T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 + 104 + 14} = 1,48 \quad (4.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – общее количество календарных дней в году; $T_{\text{вых}}$ – общее количество выходных дней в году; $T_{\text{пр}}$ – общее количество праздничных дней в году.

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Временные показатели проведения научного исследования

| Название работы | Трудоёмкость работ | | | | | | Длительность работ в рабочих днях T_{pi} | Длительность работ в календарных днях T_{ki} |
|--|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---|---|
| | t_{min} , чел-дни | | t_{max} , чел-дни | | $t_{ожі}$, чел-дни | | | |
| | Исп.1 | Исп.2 | Исп.1 | Исп.2 | Исп.1 | Исп.2 | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика | 2 | - | 4 | - | 2,8 | - | 2,8 | 4 |
| 2. Календарное планирование выполнения НИР | 1 | 3 | 3 | 4 | 3,3 | 3,4 | 2,6 | 4 |
| 3. Обзор научной литературы | - | 6 | - | 10 | - | 7,6 | 7,6 | 11 |
| 4. Выбор методов исследования | - | 3 | - | 5 | - | 3,8 | 3,8 | 6 |
| 5. Планирование эксперимента | 2 | 6 | 4 | 8 | 2,8 | 6,8 | 4,8 | 7 |
| 6. Подготовка образцов для эксперимента | - | 5 | - | 7 | - | 5,8 | 5,8 | 9 |
| 7. Проведение эксперимента | - | 15 | - | 20 | - | 17 | 17 | 25 |
| 8. Обработка полученных данных | - | 10 | - | 15 | - | 12 | 12 | 18 |

| | | | | | | | | |
|--|---|----|----|----|------|-----|------|-----|
| 9. Оценка правильности полученных результатов | 2 | 3 | 4 | 5 | 2,8 | 3,8 | 3,3 | 5 |
| 10. Составление пояснительной записки | | 8 | | 10 | - | 8,8 | 8,8 | 13 |
| Итого: | 7 | 59 | 15 | 84 | 13,5 | 69 | 68,5 | 102 |


Примечание: Исп. 1 – научный руководитель, Исп. 2 – инженер.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Диаграмма Ганта

| № | Вид работ | Исп | T_{ki} , кал. дн. | Продолжительность работ | | | | | | | | | | | |
|----|---|--------------|---------------------------|-------------------------|---|---|------|---|---|-----|---|---|-----|---|---|
| | | | | февр | | | март | | | апр | | | май | | |
| | | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1 | Составление и утверждение технического задания, утверждение плана- графика | Исп1 | 4 | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Календарное планирование выполнения ВКР | Исп1 Исп2 | 4 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Обзор научной литературы | Исп2 | 11 | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Выбор методов исследования | Исп2 | 6 | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Планирование эксперимента | Исп1 Исп2 | 7 | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Подготовка образцов для эксперимента | Исп2 | 9 | | | | | | | | | | | | |
| 7 | Проведение эксперимента | Исп2 | 25 | | | | | | | | | | | | |
| 8 | Обработка полученных данных | Исп2 | 18 | | | | | | | | | | | | |
| 9 | Оценка правильности полученных результатов | Исп1 Исп2 | 5 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | Составление пояснительной записки | Исп2 | 13 | | | | | | | | | | | | |

Примечание:

 – Исп. 1 (научный руководитель),  – Исп. 2 (инженер)

4.3. Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением. В этой работе использовать следующую группировку затрат по следующим статьям:

- ☐ материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- ☐ затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- ☐ основная заработная плата исполнителей темы;
- ☐ дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- ☐ отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- ☐ накладные расходы НИР.

4.3.1. Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Материальные затраты — это затраты организации на приобретение сырья и материалов для создания готовой продукции.

Данная часть включает затрат всех материалов, используемых при получении образца, нанесенного с люминофора YAG:Ce³⁺. Результаты расчета затрат представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Затраты на получение образца, нанесенного с покрытием YAG :Ce³⁺

| Наименование статей | Единица измерения | Количество | Цена за ед., руб. | Итого затраты, руб. |
|-------------------------|-------------------|------------|-------------------|---------------------|
| Порошок оксида алюминия | кг | 0,2 | 23500 | 4700 |
| Порошок оксида иттрия | кг | 0,1 | 6030 | 603 |
| Муфельная печь | л | 10 | 2869 | 28691 |
| Кислород в баллоне | л | 10 | 9 | 90 |
| Стеклянный раствор | шт. | 1 | 378 | 378 |
| Перчатки резиновые, | пар | 1 | 12 | 12 |

| | | | | |
|---------------|--|--|--|-------|
| технические | | | | |
| Итого: | | | | 34474 |

4.3.2. Расчет амортизации специального оборудования

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось ранее, поэтому при расчете затрат на оборудовании учитываем только рабочие дни по данной теме.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации: рассчитывается по формуле:

$$H_A \square \frac{1}{n}, \quad (4.5)$$

где n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация оборудования рассчитывается по формуле:

$$A \square \frac{H_A I}{12} \square m, \quad (4.6)$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Таблица 4.12 – Затраты на оборудование

| № п/п | Наименование оборудования | Кол-во ед. | полезного использования | Время использования, мес | $H_A, \%$ | Цена оборудования, руб. | Амортизация |
|---------------|--|------------|-------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | Вакуумная установка УВН-05МД «КВАНТ» | 1 | 15 | 0,16 | 7 | 1300000 | 1213 |
| 2 | РФА- установка ДРОН-3М | 1 | 20 | 0,1 | 5 | 18000000 | 7500 |
| 3 | Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-2100F | 1 | 20 | 0,16 | 5 | 18000000 | 12000 |
| 4 | Нанотвердомер «NanoTest 600» | 1 | 10 | 0,1 | 10 | 250000 | 208 |
| Итого: | | 20921 руб. | | | | | |

4.3.3. Основная заработная плата исполнителей темы

В данном разделе рассчитывается заработная плата инженера и руководителя, помимо этого необходимо рассчитать расходы по заработной плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

Основная заработная плата $З_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p, \quad (4.7)$$

где $З_{дн}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 4.9).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.}, \quad (4.8)$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дней; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

– при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;

– при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}. \quad (4.9)$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$З_m = З_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_d) \cdot k_p = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.} \quad (4.10)$$

– для инженера:

$$З_m = З_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_d) \cdot k_p = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.}, \quad (4.11)$$

где $З_{мс}$ – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; k_{np} – премиальный коэффициент, равен 0,3; k_d – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; k_p – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 4.13 – Баланс рабочего времени исполнителей

| Показатели рабочего времени | Руководитель | Инженер |
|--|--------------|---------|
| Календарное число дней | 365 | 365 |
| Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни | 52/14 | 104/14 |
| Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни | 48/5 | 24/10 |
| Действительный годовой фонд рабочего времени | 246 | 213 |

Таблица 4.14 – Расчет основной заработной платы исполнителей

| Исполнители НИ | $З_{мс}, руб$ | k_{np} | k_o | k_p | $З_{м}, руб$ | $З_{дн}, руб$ | $T_p, раб.дн.$ | $З_{осн}, руб$ |
|-------------------|---------------|----------|-------|-------|--------------|---------------|----------------|----------------|
| Руководитель | 26300 | 0,3 | 0,2 | 1,3 | 51285 | 2147,3 | 13,5 | 28988,6 |
| Инженер | 17000 | 0,3 | 0,2 | 1,3 | 33150 | 1743,1 | 69 | 119402,4 |
| Итого: | | | | | | | | 148391 |

4.3.4. Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн} = 0,15 \cdot 28988,6 = 4348,3 \text{ руб.} \quad (4.12)$$

– для инженера:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн} = 0,15 \cdot 119402,4 = 17910,4 \text{ руб.}, \quad (4.13)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

4.3.5. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (28988,6 + 4348,3) = 10001,1 \text{ руб.} \quad (4.14)$$

– для инженера:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (119402,4 + 17910,4) = 41193,8 \text{ руб.}, \quad (4.15)$$

где $k_{внб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

4.3.6. Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д.

Величина накладных расходов определяется по формуле

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей 1-5}) \cdot k_{нр}, \quad (4.16)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,16.

4.3.7. Бюджетная стоимость НИР

Таблица 4.15 – Группировка затрат по статьям

| Статьи | | | | | | | |
|-------------|------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Амортизация | Сырье, материалы | Основная заработная плата | Дополнительная заработная плата | Отчисления на социальные нужды | Итого без накладных расходов | Накладные расходы | Стоимость бюджета |
| 20921 | 34474 | 148391 | 22258,7 | 51194,9 | 277239,6 | 44358,33 | 321598 |

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется бюджет НИ «Исследование структурно-фазового состояния и физикомеханических свойств защитных нанокompозитных покрытий системы Zr-Y-O на поверхности кремния» по форме, приведенной в таблице 4.16. В таблице также представлено определение бюджета затрат двух конкурирующих научно-исследовательских проектов.

Таблица 4.16 – Группировка затрат по статьям

| № | Наименование статьи | Сумма, руб. | | | Примечание |
|-------------------|--|----------------|----------|----------|----------------|
| | | Текущий Проект | Исп.2 | Исп.3 | |
| 1 | Материальные затраты НИР | 34474 | 4626,3 | 15945 | Пункт 4.2.3.1 |
| 2 | Затраты на специальное оборудование | 20921 | 22959,8 | 43453 | Пункт 4.2.3.2 |
| 3 | Затраты по основной заработной плате исполнителей темы | 148391 | 148391 | 148391 | Пункт 4.2.3.3 |
| 4 | Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы | 22258,7 | 22258,7 | 22258,7 | Пункт 4.2.3.3 |
| 5 | Отчисления во внебюджетные фонды | 51194,9 | 51194,9 | 51194,9 | Пункт 4.2.3.4 |
| 6 | Накладные расходы | 44358,33 | 49776,6 | 49776,6 | Пункт 4.2.3.5 |
| Бюджет затрат НИР | | 321598 | 299177,3 | 331019,2 | Сумма ст. 1- 6 |

Где:

Исп.2 – Аналог 1

Исп.3- Аналог 2

4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Для определения эффективности исследования рассчитан интегральный показатель эффективности научного исследования путем определения интегральных показателей финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

4.4.1. Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получен в процессе оценки бюджета затрат трех вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принят за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

В качестве аналогов данной НИР рассмотрены:

- 1) Просветляющие покрытия на основе CVD алмаза для германиевой ИК-оптики;
- 2) Композиционные материалы на основе ZrC-BN, структура и свойства.

Интегральный финансовый показатель разработки рассчитывается как:

$$I_{\text{финр}}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.17)$$

где $I_{\text{финр}}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения.

Фтекущ.проект = 321598 руб, Фисп.1 = 299177,3 руб, Фисп.2 = 331019,2 руб.

$$I_{\text{финр}}^{исп.2} = \frac{\Phi_{исп.2}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{299177,3}{331019,2} = 0,91;$$

$$I_{\text{финр}}^{исп.3} = \frac{\Phi_{исп.3}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{331019,2}{331019,2} = 1.$$

В результате расчета консолидированных финансовых показателей по трем вариантам разработки вариант 1 (текущий проект) с меньшим перевесом признан считается более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

4.4.2. Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов выполнения НИР (I_{pi}) определен путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (таблица 4.17).

Таблица 4.17 – Сравнительная оценка характеристик вариантов НИР

| Объект исследования Критерии | Весовой коэффициент параметра | Текущий проект | Исп.2 | Исп.3 |
|---|-------------------------------|----------------|-------|-------|
| 1. Безопасность при использовании установки | 0,15 | 4 | 4 | 4 |
| 2. Стабильность работы | 0,2 | 4 | 4 | 5 |
| 3. Технические характеристики | 0,2 | 5 | 3 | 4 |
| 4. Механические свойства | 0,3 | 5 | 4 | 3 |
| 5. Материалоёмкость | 0,15 | 5 | 4 | 5 |
| ИТОГО | 1 | 4,65 | 3,8 | 4,05 |

Расчет интегрального показателя для разрабатываемого проекта:

$$I_{p1} = 0,15 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 5 + 0,3 \cdot 5 + 0,15 \cdot 5 = 4,65;$$

$$I_{p2} = 0,15 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 + 0,3 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 = 3,80;$$

$$I_{p3} = 0,15 \cdot 4 + 0,2 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 + 0,3 \cdot 3 + 0,15 \cdot 5 = 4,05.$$

4.4.3. Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки

Вычисляется на основании показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.i} = \frac{I_{p \cdot исп.i}}{I_{финр}}. \quad (20)$$

$$I_{исп.1} = \frac{4,65}{0,90} = 5,18, \quad I_{исп.2} = \frac{3,8}{0,91} = 4,18, \quad I_{исп.3} = \frac{4,05}{1} = 4,05.$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НИР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (таблица 4.18).

Таблица 4.18 – Сравнительная эффективность разработки

| № п/п | Показатели | Текущий проект | Исп.2 | Исп.3 |
|-------|---|----------------|-------|-------|
| 1 | Интегральный финансовый показатель разработки | 0,97 | 0,91 | 1 |
| 2 | Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки | 4,65 | 3,8 | 4,05 |
| 3 | Интегральный показатель эффективности | 5,18 | 4,18 | 4,05 |
| 4 | Сравнительная эффективность вариантов исполнения | 1 | 0,81 | 0,78 |

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово- и ресурсоэффективным является вариант 1 (текущий проект). Наш проект является более эффективным по сравнению с конкурентами.

Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. Результатом анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НИР как наиболее подходящего и оптимального по сравнению с другими.

2. В ходе планирования для руководителя и инженера был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество дней для выполнения работ составляет 102 дней; общее количество дней, в течение которых работал инженер, составляет 98 дней; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 20 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 321598 руб;

4. Результат оценки эффективности ИР показывает следующие выводы:

1) значение интегрального финансового показателя ИР составляет 0,97, что является показателем того, что ИР является финансово выгодной по сравнению с аналогами;

2) значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,65, по сравнению с 3,8 и 4,05;

3) значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 5,18, по сравнению с 4,18 и 4,05, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.